ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

8. BAND, HEFT 5/6

MIT 44 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Nelson W. Taylor, Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4, Zn_2SnO_4, Ni_2SiO_4 und $NiTiO_3$. (Eingegangen am 11. 6. 30.)

Hugh Diamond und *Hans Fromherz*, Über die Lichtabsorption der Erdalkalihalogenide in wässerigen Lösungen. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 6. 30.)

S. S. Bhatnagar und *Krishna Gopal Mathur*, Chemiluminescenz der Antimonhalogenide. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 6. 30.)

Fritz Weigert und *Jitaro Shidei*, Photodichroismus und Photoanisotropie VII. Der Einfluss der Farbe des erregenden Lichtes auf den induzierten Photodichroismus. (Eingegangen am 24. 6. 30.)

K. Hess und *C. Trogus*, Zur Kenntnis des Röntgen-Faserdiagrammes von Trimethylcellulose II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 30.)

Die Formen des Zirkondioxyds in Abhängigkeit von der Vorbehandlung.

Von

Willi M. Cohn und **Sibylle Tolksdorf.**

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 30.)

Einleitend wird eine Übersicht gegeben über die verschiedenen Angaben, welche sich in der Literatur über die Formen des Zirkondioxyds finden. Dann wird über eigene Untersuchungen mit Hilfe von Drehkristall- und Pulveraufnahmen an Baddeleyit und an Zirkondioxyden, welche verschieden hoch und verschieden lange gebrannt waren, berichtet. Es werden vier verschiedene Gitter bei Zimmertemperatur durch die röntgenographischen Untersuchungen erhalten. Das kubische Gitter wird der Verbindung $Mg_2Zr_3O_8$ nach Ruff und Ebert zugeschrieben, während die übrigen drei Gitter dem reinen Zirkondioxyd zugeordnet werden. Die Umwandlungen der Kristallarten bei der Erhitzung werden zum Teil auf röntgenographischem Wege verfolgt. Die Untersuchungen bestätigen die aus Ausdehnungsmessungen an den gleichen Substanzen von W. M. Cohn gezogenen Folgerungen und zeigen die Bildungsbedingungen für die verschiedenen Kristallformen des ZrO_2 auf. Es ergeben sich einige Parallelen zwischen den Modifikationen des SiO_2, TiO_2 und ZrO_2.

I. Einleitung.

Der natürlich vorkommende Baddeleyit kristallisiert nach Groth[1]) monoklin. Ausserdem finden sich in der Literatur die in Tabelle 1 zusammengestellten Angaben für die Kristallformen des natürlich vorkommenden und des künstlich dargestellten Zirkondioxyds.

Nach Goldschmidt (loc. cit.) und Ruff und Ebert (loc. cit.) (die letztere Arbeit erschien, als unsere Untersuchungen vor dem Abschluss standen) tritt ein kubisches Gitter bei reinem Zirkondioxyd — auch bei Erhitzung auf 2200° C — nicht auf; hingegen wird unter bestimmten Erhitzungsbedingungen ein monoklines Gitter in Gegenwart von mindestens 1·4 Gewichtsproz. (4 Molproz.) MgO restlos in ein kubisches Gitter von Fluorittypus übergeführt, welches der Verbindung $Mg_2Zr_3O_8$ zugeschrieben wird[2]).

[1]) P. Groth, Chemische Krystallographie I. Engelmann, Leipzig 1906.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer soeben erschienenen Arbeit von H. v. Wartenberg und H. Werth, Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde II., Z. anorg. Ch. **190**, 178 bis 184. 1930, konnte in keinem Falle eine Verbindung $Mg_2Zr_3O_8$ erhalten werden, sondern nur ein Metazirkonat der Formel $MgO \cdot ZrO_2$.

Tabelle 1. Modifikationen des reinen ZrO_2.

Kristallform	Beobachter	Gitterkonstanten in Å	Bemerkungen
Monoklin	GROTH[1])	—	Kristallographische Bestimmung an Baddeleyit: $a:b:c = 0{\cdot}9871:1:1{\cdot}0228$, $\beta = 81^\circ 14{\cdot}5'$ (HUSSAK)
	VAN ARKEL[2])	—	
	GOLDSCHMIDT[3])	—	Beständig bis 1000° C
	YARDLEY[4])	$a = 5{\cdot}21$ $b = 5{\cdot}26$ $c = 5{\cdot}37_5$ $\beta = 80^\circ 32'$	$a:b:c = 0{\cdot}9905:1:1{\cdot}0220$
	RUFF u. EBERT[5])	$a = 5{\cdot}17_4$ $b = 5{\cdot}26_6$ $c = 5{\cdot}30_8$ $\beta = 80{\cdot}8^\circ$	$a:b:c = 0{\cdot}975:1:1{\cdot}008$
Tetragonal	GROTH[1])	—	Kristallographische Bestimmung: $a:c = 1:1{\cdot}0061$ (NORDENSKJÖLD). Hergestellt aus Boraxschmelze
	GOLDSCHMIDT[3])	—	Hergestellt durch Erhitzen bestimmter Hydroxyde metastabil bei Zimmertemperatur; beständig oberhalb 1000° C.
	RUFF u. EBERT[5])	$a = 5{\cdot}07$ $c = 5{\cdot}16$	Metastabil bis 500° C bzw. beständig oberhalb von 1000° C. $a:c = 1:1{\cdot}016$
Pseudohexagonal-rhombisch bzw. trigonal	GROTH[1])	—	Hergestellt aus Boraxschmelze bzw. durch Einwirkung von HCl-Gas auf ZrO_2 bei 600° C (LÉVY und BOURGEOIS, HAUTEFEUILLE und PERCY, KNOP)
	DAVEY[6])	$a = 3{\cdot}598$ $c:a = 1{\cdot}633$	(trigonal)

[1]) P. GROTH, Chemische Krystallographie. I. Leipzig, Engelmann, 1906. [2]) A. E. VAN ARKEL, Kristallbouw en physische Eigenschappen. Physica **4**, 286 bis 301, 1924. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VI, VII. Vidensk. Skrifter. I. Mat.-Naturv. Kl. 1926. [4]) K. YARDLEY, The structure of baddeleyite and of prepared zirconia. Mineral. Mag. **21**, 169 bis 175. 1928. [5]) O. RUFF u. F. EBERT, Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe I. Die Formen des Zirkondioxyds. Z. anorg. Ch. **180**, 19 bis 41. 1929. [6]) W. P. DAVEY, The crystal structure of zirconium oxide. Physic. Rev. **27**, 798. 1926.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kristallform	Beobachter	Gitterkonstanten in Å	Bemerkungen
Kubisch	VAN ARKEL[1])	—	Flußspattyp; nach GOLDSCHMIDT[4]) und RUFF und EBERT[5]) jedoch pseudo-kubisch-tetragonal
	BÖHM[2])	$a = 5{\cdot}1$	
	DAVEY[3])	$a = 5{\cdot}098$	Hierbei sind jedoch nur die starken Linien des Pulverdiagramms berücksichtigt (Flußspattyp)

In Zusammenhang mit den Untersuchungen des Ausdehnungsverhaltens von Zirkondioxyden, welche von dem einen von uns durchgeführt wurden[6]), haben wir die in ZrO_2-Erzeugnissen verschiedener Aufbereitung vorliegenden Kristallformen röntgenographisch zu erfassen versucht. Im folgenden wird zunächst kurz über die Ausgangsmaterialien und die Untersuchungsmethoden, anschliessend über die Ergebnisse der Messungen, berichtet.

II. Ausgangsmaterialien.

Die Untersuchungen erstreckten sich einerseits auf chemisch reines Zirkondioxyd, andererseits auf Zirkondioxyderzeugnisse, welche bereits in grösserem Masstabe fabrikatorisch hergestellt waren. Als Rohmaterial für die letztgenannten werden die natürlich vorkommenden Favas von 72 bis 85% ZrO_2-Gehalt verwendet, aus welchen das reine ZrO_2 auf chemischem Wege in Pulverform — nach Erhitzung auf etwa 1000° C — gewonnen wird. Das Material wird dann zu Ziegeln geformt und in Kohlerohröfen auf über 1400° C vorgeglüht. Das erhaltene Erzeugnis wird zerkleinert und weiter verarbeitet. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gegenständen dient zumeist

[1]) A. E. VAN ARKEL, Kristalbouw en physische Eigenschappen. Physica **4**, 286 bis 301. 1924. [2]) J. BÖHM, Über das Verglimmen einiger Metalloxyde. Z. anorg. Ch. **149**, 217 bis 222. 1925. [3]) W. P. DAVEY, The crystal structure of zirconium oxide. Physic. Rev. **27**, 798. 1926. [4]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VI, VII. Vidensk. Skrifter. I. Mat.-Naturv. Kl. **1926**. [5]) O. RUFF und F. EBERT, Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe I. Die Formen des Zirkondioxyds. Z. anorg. Ch. **180**, 19 bis **41**. 1929. [6]) WILLI M. COHN, Über das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde im Temperaturgebiet 0—1400° C. Erscheint Keram. Rdsch. 1930.

eine Mischung der bei 1000° und 1400° C geglühten Substanzen. Die mit „*A*" bezeichneten Materialien waren bei verschieden hohen Temperaturen zwischen 1000° und 2300° C in ZrO_2-Kohlegriessöfen in schwach reduzierender Atmosphäre gebrannt; sie sind im folgenden entsprechend mit „*A* 1000", „*A* 1100" u. s. f. bezeichnet. Material „*O*" ist in gleicher Weise bei etwa 1900°—2000° C gebrannt wie „*A*", Material „*St*" bei 1440° C nach Zusatz geringer Mengen Bindemittel; Material „*Wa*" endlich, welches nach dem von v. WARTENBERG, LINDE und JUNG[1]) beschriebenen Verfahren hergestellt ist, war mehrfach auf 2600° C erhitzt worden (es war einem der Öfen von Herrn Prof. v. WARTENBERG entnommen und freundlicherweise für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei). Einige *A*-Materialien wurden besonders lange gebrannt, sie erhielten die Bezeichnung „*A* 1900 *L*" usw. Über weitere Einzelheiten sei auf die Arbeit von W. M. COHN[2]) verwiesen, in der auch die Ergebnisse physikalischer Bestimmungen an den Substanzen (Dichte, Raumgewicht, Porosität) mitgeteilt sind. Im folgenden sind nach der gleichen Arbeit lediglich einige kennzeichnende Analysen in Tabelle 2 wiedergegeben. Die bei den folgenden Untersuchungen benutzten Proben wurden in Form von Stäben von 120 mm Länge und 10 mm Durchmesser hergestellt; Material „*Wa*" lag als Stück einer Rohrwand von etwa 4 mm Wandstärke vor.

Tabelle 2. Analysenergebnisse.

	A 1700 in Proz.	*St*	*O*	*Wa*
ZrO_2	97·22	96·60	94·47	97·26
SiO_2	0·12	0·73	0·91	0·76
CaO	Spur	0·09	0·60	—
MgO	2·13	1·64	3·33	0·79
Fe_2O_3	0·16	0·27	0·60	0·30
TiO_2	Spur	Spur	0·09	0·05
Glühverlust .	0·29	0·75	0·38	0·67
Sa.	99·92	100·08	100·38	99·83

[1]) H. v. WARTENBERG, H. LINDE und R. JUNG, Schmelzdiagramm höchstfeuerfester Oxyde (Z. anorg. Ch. **176**, 349 bis 362. 1928). [2]) WILLI M. COHN, Über das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde im Temperaturgebiet 0—1400° C. Erscheint Keram. Rdsch. 1930.

III. Untersuchungsmethoden.

Die röntgenographischen Aufnahmen erfolgten einerseits nach der Drehkristallmethode an natürlichen Baddeleyitkristallen von 2 bis 3 mm Länge, für deren Überlassung den Herren Professoren G. v. HEVESY und H. MARK auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, andererseits an fein gepulverten Präparaten in Glaskapillaren von 0·5 mm Durch-

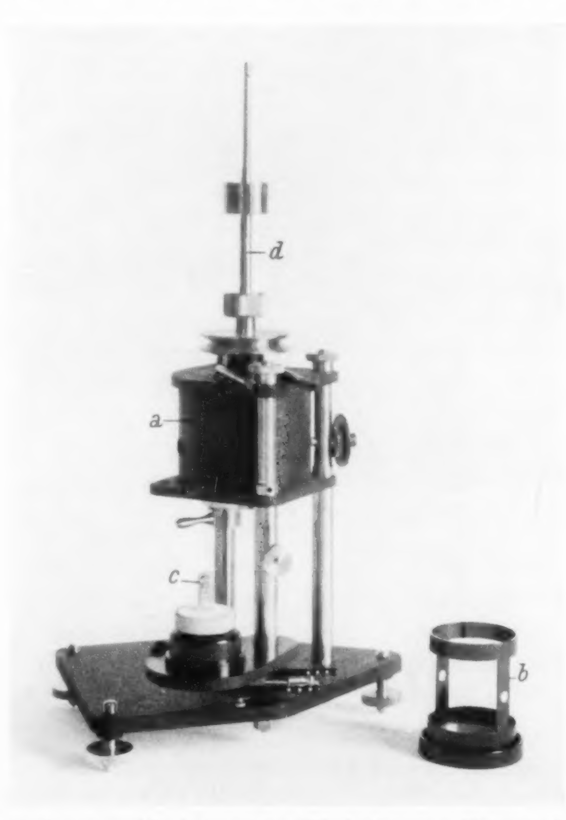


Fig. 1. Röntgenofen. a = Ofenkörper. b = Filmhalter. c = Heizspirale. d = Durchbohrte Achse mit Trichter zur Gasabsaugung.

messer, wobei *Mo*-, *Zn*-, *Cu*- und *Fe*-Strahlung — teilweise gefiltert — zur Anwendung gelangte. Die Aufnahmen bei Zimmertemperatur wurden mit einem Kameradurchmesser von 57·2 bzw. 114·4 mm durchgeführt, so dass 1 mm auf dem Film 2 bzw. 1 Bogengrad entspricht. Einige Untersuchungen wurden auch in einer von dem einen von uns entwickelten heizbaren Röntgenkamera („Röntgenofen“ von 57·2 mm

Durchmesser) vorgenommen[1]), welche in Fig. 1 in einer neueren Ausführungsform[2]) mit gesenktem und ausgeschwenktem Boden dargestellt ist. Die Präparate befanden sich hierbei in Kapillaren aus Kieselglas.

Bei Vornahme der Versuche mit dem Röntgenofen wurden wir freundlicherweise von Herrn Dr. W. SKALIKS vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, unterstützt, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

IV. Ergebnisse.

Bereits die ersten Aufnahmen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren liessen erkennen, dass die bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Substanzen mehrere Kristallgitter aufweisen. Zur Deutung der verschiedenen nebeneinander auftretenden Kristallformen wurden folgende Wege eingeschlagen:

a) Herstellung von Drehkristall- und Pulveraufnahmen an natürlichen Baddeleyitkristallen.

b) Mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen und Pulverpräparaten, wobei wir freundlicherweise von Herrn Dr. G. TRÖMEL vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung unterstützt wurden, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

c) Präzisionsmessungen des Ausdehnungsverhaltens der in Stabform vorliegenden Proben unter Verwendung von Apparaturen, welche von dem einen von uns entwickelt waren, im Temperaturgebiet 0° bis 1400° C[3])[4]).

1. Allgemeiner Teil.

Insgesamt ergaben sich bei den Untersuchungen vier Kristallarten. Nimmt man mit RUFF und EBERT[5]) an, dass das kubische Gitter der

[1]) WILLI M. COHN, Über einen Röntgenofen zur Vornahme von röntgenographischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen und über einige vorläufige Ergebnisse für Pentaerythrit und Quarz. Z. Physik 50, 123 bis 136. 1928. [2]) Der Firma R. FUESS, Berlin-Steglitz. [3]) WILLI M. COHN, Über das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde im Temperaturgebiet 0—1400° C. Erscheint Keram. Rdsch. 1930. [4]) WILLI M. COHN, Ausdehnungsmessungen an festen Körpern bis zu Temperaturen von 1400° C. Erscheint demnächst. — WILLI M. COHN, Über einen Komparator für Ausdehnungsmessungen fester Körper bis zu 1400° C. Z. Instr. 50, 198 bis 204. 1930. — WILLI M. COHN, Über die Bestimmung der Wärmeausdehnung fester Körper bis zu 1400° C nach der Vergleichsmethode. Z. techn. Physik 11, 118 bis 121. 1930. [5]) O. RUFF und F. EBERT, Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe I. Die Formen des Zirkondioxyds. Z. anorg. Ch. 180, 19 bis 41. 1929.

Verbindung $Mg_2Zr_3O_8$ angehört, so bleiben drei Kristallarten für das reine ZrO_2, welche wir als „C“, „B“ und „A“ bezeichnen möchten und welche miteinander im Verhältnis des Polymorphismus stehen dürften; in der Systematik folgen wir dabei dem von GOLDSCHMIDT[1]) eingeschlagenen Verfahren, wonach die bei niederen Temperaturen auftretende Kristallart mit „C“, die bei mittleren Temperaturen beständige mit „B“ und die bei hohen Temperaturen vorliegende mit „A“ zu bezeichnen ist.

Kristallart *C*: monoklin.

Die Indizierung der Baddeleyitaufnahmen liess sich mit den gleichen Gitterkonstanten durchführen, welche von YARDLEY[2]) angegeben sind. Wegen der guten Übereinstimmung unserer Ergebnisse — Drehkristallaufnahmen mit *Mo*-Strahlung um die *b*-Achse und Pulveraufnahmen mit *Zn*-Strahlung — mit denen von YARDLEY sehen wir von einer Wiedergabe in Tabellenform ab. Die Pulveraufnahmen an den technischen ZrO_2-Proben wurden mit den gleichen Gitterabständen indiziert: $a = 5{\cdot}21$, $b = 5{\cdot}26$, $c = 5{\cdot}37_5$ Å, $\beta = 80^\circ\ 32'$; das Volumen der Elementarzelle ist $V = 145{\cdot}19$ Å^3. Für 4 Moleküle pro Zelle berechnet sich die Dichte des reinen monoklinen ZrO_2-Gitters C zu 5·56 (in Übereinstimmung mit dem direkt gemessenen Wert). Die quadratische Form für *Cu*-Strahlung lautet:

$$\sin^2 \vartheta = 0{\cdot}0225\, h^2 + 0{\cdot}0214\, k^2 + 0{\cdot}021\, l^2 - 0{\cdot}0072\, h \cdot l.$$

Die in unseren Diagrammen auftretenden Interferenzen entsprechen im allgemeinen der von YARDLEY angegebenen Raumgruppe C_{2h}^5, wonach ungerade Ordnungen von (0 1 0) und (h 0 l) — l ungerade — nicht auftreten; jedoch werden gelegentlich auch verbotene Interferenzen erhalten. Der Existenzbereich der monoklinen Modifikation C liegt zwischen Zimmertemperatur und etwa 1000° C.

Kristallart *B*: tetragonal.

Hinsichtlich der Gitterdimensionen verweisen wir auf die Angaben in Tabelle 1. Die Modifikation ist beständig bei Temperaturen von mehr als 1000° C; sie lässt sich durch Abschrecken jedoch auch bei Zimmertemperatur nachweisen: Versuch Nr. 1802. Aus den Ausdehnungsmessungen folgt, dass die tetragonale Kristallart auch bei

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VI, VII. Vidensk. Skrifter. I. Mat.-Naturv. Kl. 1926. [2]) K. YARDLEY, The structure of baddeleyite and of prepared zirconia. Min. Mag. **21**, 169 bis 175. 1928.

langsamer Abkühlung bis zu Temperaturen von etwa 800° C erhalten bleiben kann[1]). Nach GOLDSCHMIDT (loc. cit.) und RUFF und EBERT (loc. cit.) kann die tetragonale Modifikation auch metastabil bei Temperaturen von weniger als 600° C bis zu Zimmertemperatur aus Zirkonoxychlorid, -oxalat, oder -nitrat erhalten werden.

Kristallart A: trigonal oder pseudohexagonal-rhombisch.

Diese Kristallart entsteht bei langdauerndem Erhitzen von $ZrO_2 - C$ auf mindestens 1900° C; sie bleibt bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur erhalten. Hierbei dürfte es sich um die bisher nur von DAVEY[2]) röntgenographisch beobachtete, hingegen nach GROTH[3]) bereits makroskopisch gelegentlich gefundene Form handeln. Aus den Ausdehnungsmessungen von W. M. COHN ist auf eine Umwandlung der Kristallart A bei der Erhitzung zu schliessen, welche durch einen Wendepunkt bei etwa 625° C gekennzeichnet ist und welche reversibel verläuft; demnach sind die Kristallformen A_2 und A_1 zu unterscheiden. Röntgenographische Aufnahmen oberhalb der Umwandlungstemperatur ergaben jedoch nur geringe Anhaltspunkte dafür.

$Mg_2Zr_3O_8$: kubisch.

Das kubische Gitter wurde mit der Konstanten $a = 5{\cdot}12$ Å gedeutet, einem Wert, der mit den in Tabelle 1 für reines ZrO_2 von BÖHM und DAVEY angeführten Werten gut übereinstimmt, sowie mit der von RUFF und EBERT angegebenen Gitterkonstanten der Verbindung $Mg_2Zr_3O_8$. Die quadratische Form für Cu-Strahlung lautet:

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}0226\,(h^2 + k^2 + l^2).$$

Die Kristallarten C und B sind enantiotrop: Durch Erhitzen kann C in B umgewandelt werden, durch Abkühlen B in C. Ebenso kann das Gitter A_2 in A_1 umgewandelt werden und vice versa. Ausserdem besteht die Möglichkeit, durch langdauerndes Erhitzen C in A_2 umzuwandeln; diese Umwandlung scheint monotrop zu verlaufen.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, erfahren die Gitterdimensionen des ZrO_2 beim Übergang der monoklinen in die höher-

[1]) WILLI M. COHN, Über das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde im Temperaturgebiet 0—1400° C. Erscheint Keram. Rdsch. 1930.
[2]) W. P. DAVEY, The crystal structure of zirconium oxide. Physic. Rev. **27**, 798. 1926.
[3]) P. GROTH, Chemische Krystallographie. I. Leipzig, Engelmann, 1906.

symmetrischen Kristallformen nur sehr geringe Änderungen, da die monokline, tetragonale und kubische Form als deformierte Flussspattypen zu betrachten sind. Daher sind in den Pulveraufnahmen häufig

Tabelle 3.

Strukturfaktor des kubischen Gitters (Flusspattypus).

Indizes	Strukturfaktor[1]	Intensitätsverhältnis	Indizes	Strukturfaktor[1]	Intensitätsverhältnis
(1 1 1)	$(4\,A)^2$	5	(5 3 3)	$(4\,A)^2$	5
(2 0 0)	$(4\,A-8\,B)^2$	1	(5 5 1)	$(4\,A)^2$	5
(2 2 0)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3	(5 5 3)	$(4\,A)^2$	5
(2 2 2)	$(4\,A-8\,B)^2$	1	(5 5 5)	$(4\,A)^2$	5
(3 1 1)	$(4\,A)^2$	5	(6 0 0)	$(4\,A-8\,B)^2$	1
(3 3 1)	$(4\,A)^2$	5	(6 2 0)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3
(3 3 3)	$(4\,A)^2$	5	(6 2 2)	$(4\,A-8\,B)^2$	1
(4 0 0)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3	(6 4 0)	$(4\,A-8\,B)^2$	1
(4 2 0)	$(4\,A-8\,B)^2$	1	(6 4 2)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3
(4 2 2)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3	(6 4 4)	$(4\,A-8\,B)^2$	1
(4 4 0)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3	(6 6 0)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3
(4 4 2)	$(4\,A-8\,B)^2$	1	(6 6 2)	$(4\,A-8\,B)^2$	1
(4 4 4)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3	(8 0 0)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3
(5 1 1)	$(4\,A)^2$	5	(8 2 0)	$(4\,A-8\,B)^2$	1
(5 3 1)	$(4\,A)^2$	5	(8 4 0)	$(4\,A+8\,B)^2$	12·3

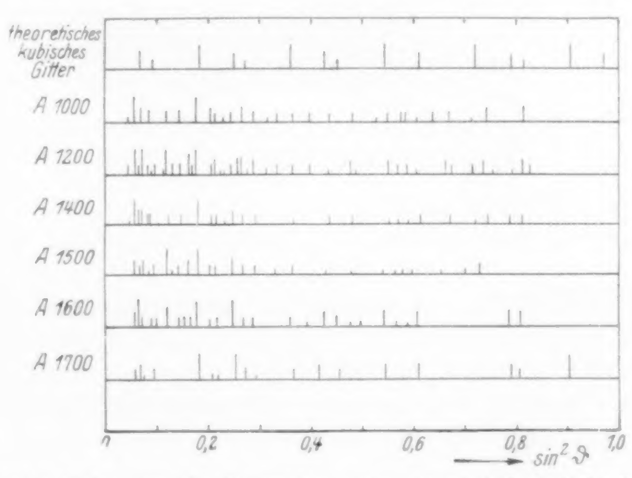


Fig. 2. $\sin^2\vartheta$-Werte für *Cu-K*-Strahlung für: theoretisches kubisches Gitter, *A* 1000, *A* 1200, *A* 1400, *A* 1500, *A* 1600, *A* 1700 ($Cu\text{-}K_\alpha$-Strahlung).

[1]) Elektronenzahlen für Zirkon: $A = 36$, Sauerstoff: $B = 10$.

Koinzidenzen bedingt. Speziell der Nachweis der kubischen neben der monoklinen Form konnte nur auf graphischem Wege durch Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse der Diagramme vorgenommen werden.

In Tabelle 3 ist unter Zugrundelegung der Flusspatanordnung der Strukturfaktor der kubischen Kristallform berechnet und in Fig. 2 das kubische Gitter für *Cu*-Strahlung mit den von der Theorie verlangten Intensitäten eingezeichnet.

Im folgenden wird auf die Untersuchungsbefunde im einzelnen eingegangen, welche durch wiederholte Aufnahmen an den in verschiedener Weise vorbehandelten Materialien erhalten wurden.

2. Spezieller Teil.

Bei den Untersuchungen an Zirkondioxyden verschiedener Vorbehandlung ergaben sich drei Gruppen von Substanzen, welche sich in ihrem Röntgenbild in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden.

Gruppe α.

Zu dieser Gruppe gehören die bei 1000° bis 1700° C kurzzeitig gebrannten Materialien der *A*-Reihe, sowie das Material *St*. Kenn-

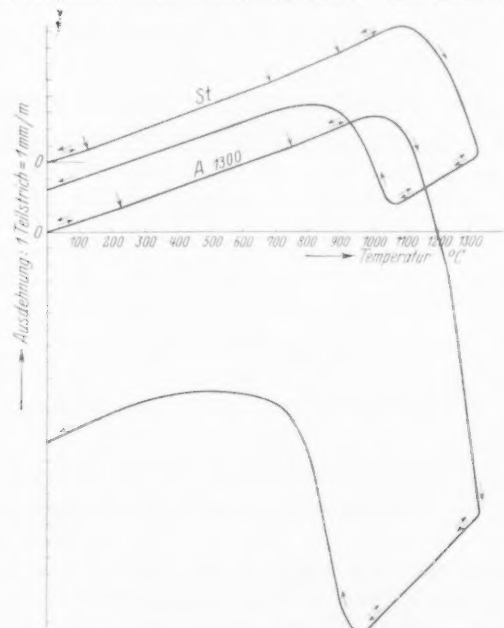


Fig. 3. Ausdehnungs-Temperatur-Kurven für *A* 1300 und Material *St*.

zeichnende **Ausdehnungs-Temperatur-Kurven** von *A* 1300 und *St* sind in Fig. 3 nach W. M. Cohn[1]) wiedergegeben. Die Ordinate stellt die Verlängerung der Stäbe in Millimetern für 1 m Länge dar, die Abscisse Temperaturen. Reversibles Ausdehnungsverhalten ist durch Doppelpfeile, irreversibles Verhalten durch einfache Pfeile angedeutet. Beide Substanzen zeigen geringe Richtungsänderungen in den Ausdehnungs-Temperatur-Kurven zwischen 0° und 900° C; bei 1010° bzw. 1090° C beginnt eine erhebliche Kontraktion, welche bei *A* 1300 bedeutend stärkere Werte erreicht als bei *St*. Bei der Abkühlung von mehr als 1300° C ergibt sich zunächst weitere Kontraktion, bei 950° bzw. 1060° C eine Expansion, schliesslich wieder Kontraktion bis zu

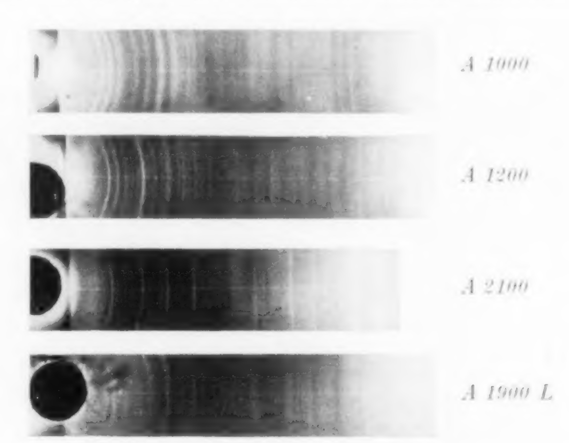


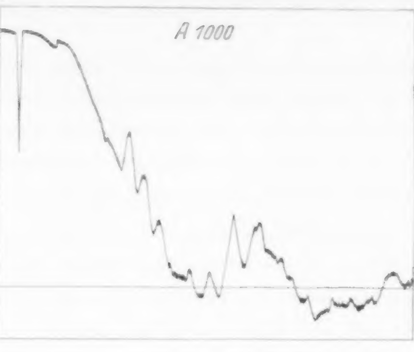
Fig. 4. Debye-Scherrer-Aufnahmen mit *Cu*-*K*-Strahlung für: *A* 1000, *A* 1200, *A* 2100, *A* 1900 *L*.

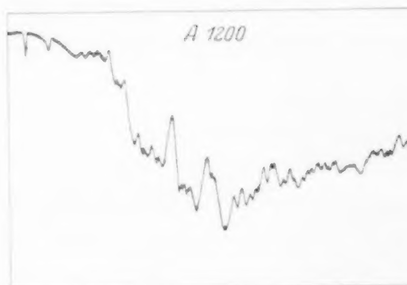
Zimmertemperatur, welche zu einer Verkürzung der Substanzen gegenüber der Ausgangslänge führt. Bei wiederholter Erhitzung bis zu 900° C ist das Ausdehnungsverhalten hingegen reversibel.

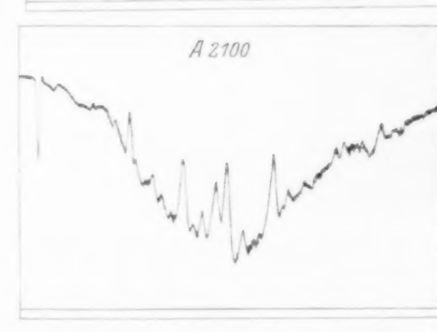
Eine Debye-Scherrer-**Aufnahme** von ***A* 1000** mit *Cu*-*K*-Strahlung ist in Fig. 4 wiedergegeben, in Fig. 5 eine Mikrophotometerkurve des mittleren Teils von Fig. 4 [Mikrophotometer nach Goos und Koch[2]). Ordinate: Intensität in einem willkürlichen Maßstab, Abscisse: Entfernung vom Durchstosspunkt in Millimetern, Vergrösse-

[1]) Willi M. Cohn, Über das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde im Temperaturgebiet 0—1400° C. Erscheint Keram. Rdsch. 1930.

[2]) F. Goos und P. P. Koch, Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers. Z. Physik **44**, 855 bis 859. 1927.







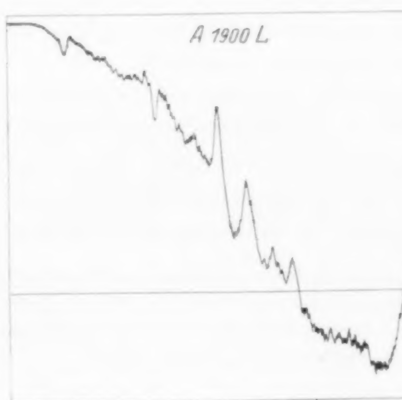


Fig. 5. Mikrophotometerkurven für: *A* 1000, *A* 1200, *A* 2100, *A* 1900 *L* (Ordinatenmasstab [Intensität] der beiden letzten ist gegenüber den ersten beiden Aufnahmen verkleinert).

rung 2:1]. Die $\sin^2 \vartheta$-Werte für *A* 1000 und weitere Substanzen dieser Gruppe sind in Fig. 2 eingetragen, Tabelle 4 bringt die zahlenmässige Indizierung der Diagramme von *A* 1000 unter Berücksichtigung der Korrektur für die Stäbchendicke. Das Material ergibt Interferenzen, welche sich restlos monoklin deuten lassen. Ein Vergleich der Intensitäten mit denen des theoretischen Flussspatgitters zeigt, dass eine Zuordnung der Interferenzen zum kubischen Gitter nicht möglich ist. Aus der geringen Schärfe der Linien lässt sich auf eine geringe Grösse der Kristalle schliessen. Nach allmählichem Erhitzen dieses und der folgenden Materialien bis über 1300° C und nach allmählichem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird das gleiche Gitter erhalten wie beim Ausgangsmaterial.

Optische Untersuchungen an Dünnschliffen senkrecht zur Stabachse und an Pulverpräparaten bestätigen das Vorliegen des monoklinen Gitters bei *A* 1000. — ***A* 1100** zeigt die gleichen Interferenzen wie *A* 1000, auch hier lassen sie sich restlos — in guter Übereinstimmung mit

Tabelle 4.
DEBYE-SCHERRER-Diagramm von *A* 1000 mit *Cu*-Strahlung.

Nr.	Intensität	$2e$ korrigiert (mm)	$\sin^2\vartheta$ gefunden	Indizierung (monoklin)
1	ss.	24·2	0·043	(011), (110)
2	st.	27·2	0·053	$(11\bar{1})$, (101)
3	m.[1]	30·5₅	0·068	(111)
4	m.—s.	33·6	0·082	(002), (020)
5	m.—s.	40·1	0·118	(112), $(21\bar{1})$, (102)
6	m.—s.	44·3	0·144	(112), (211), (202)
7	st.[1]	49·2	0·174	(022), (220)
8	m.	53·3	0·202	(300), $(30\bar{1})$, (202)
9	s.	54·5	0·212	$(11\bar{3})$, (013), (221), (031), (130)
10	ss.	57·3	0·230	$(13\bar{1})$, (103)
11	s.	59·1	0·243	(131), (302)
12	m.[1]	61·7	0·262	(312), $(21\bar{3})$, [(311)]
13	s.	65·0	0·288	(320), $(32\bar{1})$, $(23\bar{1})$, (132)
14	ss.	68·3	0·315	(132), (231)
15	s.	70·5	0·333	(004), $(10\bar{4})$, (302), (321)
16	s.	74·3	0·363	(140), (041), $(41\bar{1})$
17	s.	78·0	0·396	(141), $(33\bar{1})$, (330), (232), (412)
18	s.[1]	82·7	0·436	(420), (240), (331), $(14\bar{2})$, (332)
19	s.[1]	87·6	0·479	(313), (124), $(41\bar{3})$, (314)
20	ss.	93·3	0·529	(005), (034), (332)
21	s.	95·9	0·551	(015), $(32\bar{4})$, (242), (341), (430), (340)
22	s.	98·4	0·573	$(51\bar{1})$, $(15\bar{1})$, $(40\bar{4})$, (224), $(43\bar{2})$
23	s.	100·0	0·587	(151), (105), (341), (342)
24	ss.	102·6	0·609	(115)
25	s.[1]	105·9	0·637	(511)
26	s.[1]	109·8	0·669	(342), $(34\bar{3})$, $(1\bar{4}4)$
27	ss.	115·5	0·715	$(24\bar{4})$, (423), (324)
28	m.	119·2	0·744	(441)
29	m.	129·0	0·815	(334), (600)

A 1000 — monoklin deuten, so dass von einer Wiedergabe der Ergebnisse abgesehen werden kann.

Weiterhin ist in Fig. 4 ein Originaldiagramm für ***A* 1200** wiedergegeben (*Cu-K*-Strahlung), in Fig. 5 die dazugehörige Photometerkurve; Fig. 2 enthält die $\sin^2\vartheta$-Werte. Tabelle 5 bringt die Indizierung. Bei *A* 1200 tritt erstmalig das kubische Gitter auf; es soll jedoch hervorgehoben werden, dass die monoklinen Interferenzen bei weitem

[1]) Linien diffus.

überwiegen. Gegenüber A 1000 und A 1100 ergibt sich eine Erhöhung der Schärfe der Linien des monoklinen Gitters; durch die Vorbehandlung bei höherer Temperatur ist also eine Verbesserung der Kristallisation eingetreten. Das höhersymmetrische Gitter ist nur in verhältnismässig breiten Linien niederer Ordnung angedeutet.

Auch die optische Untersuchung zeigt deutlich das Auftreten doppelbrechender Kristalle, welche allerdings keine ausgeprägte Begrenzung zeigen. Im Konoskop erweisen sie sich als optisch zweiachsig, so dass es sich um die monokline Modifikation handeln dürfte. Daneben zeigt sich eine scheinbar isotrope Grundmasse (vgl. Fig. 6). Mit wachsender Brenntemperatur nimmt allgemein die Qualität der

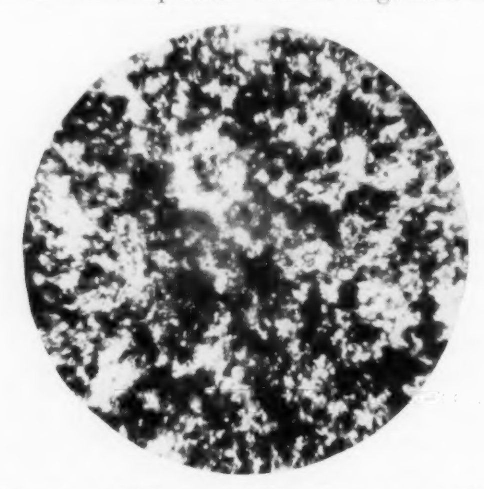


Fig. 6. Dünnschliff von A 1200, Vergrösserung 500fach.

Ausbildung der monoklinen Modifikation zu. Es war nicht möglich, die höhersymmetrische Kristallart, welche nach den Röntgenogrammen zu erwarten war, optisch zu identifizieren.

Röntgenographische Erhitzungsaufnahmen bis zu Temperaturen von mehr als 800° C ergeben bei den höheren Ordnungen eine geringe Verschiebung der Glanzwinkel, welche durch die von der Theorie zu erwartende Wärmebewegung des Gitters zu erklären ist; auch die Zahl der Interferenzen scheint vermindert. Im übrigen zeigen die Diagramme die gleichen Ergebnisse wie A 1200 bei Zimmertemperatur, d. h. das Vorherrschen des monoklinen Gitters. Die in den Ausdehnungs-Temperatur-Kurven dieses Materials beobachteten geringen Richtungsänderungen zwischen 0° und 800° C dürften also

Tab. 5. **Debye-Scherrer-Diagramm** von *A*1200 mit *Cu*-Strahlung.

Nr.	Intensität	2ϱ korr.	$\sin^2\vartheta$ gef.	Indizierung kubisch	Indizierung monoklin
1	s.	24·8	0·0462	—	(110), (011)
2	ss.	26·3	0·0516	—	(101)
3	st.	27·7	0·0572	—	(11$\bar{1}$)
4	s.	29·9	0.0664	(111)	—
5	st.	30·9	0·0710	(200) β	(111)
6	s.	33·8	0·0843	—	(002), (020)
7	ss.	34·8	0·0893	(200)	(200)
8	s.	36·3	0·0971	—	(20$\bar{1}$), (10$\bar{2}$)
9	ss.	39·0	0·1116	—	(210)
10	s. st.	40·3	0·1192	—	(21$\bar{1}$), (11$\bar{2}$), (102)
11	s.[1]	42·4	0·1307	—	(201)
12	s.[1]	44·7	0·1448	(220) β	(211), (112), (20$\bar{2}$)
13	m.—s.	47·6	0·1628	—	(21$\bar{2}$)
14	s.	48·8	0·1707	—	(022)
15	st.[1]	49·4	0·1746	(220)	(220)
16	s.	53·5	0·2026	(311) β, (300)	(30$\bar{1}$), (300), (202)
17	m.	55·0	0·2131	—	(11$\bar{3}$), (031), (013), (130), (221)
18	ss.	56·5	0·2240	—	(31$\bar{1}$), (310), (22$\bar{2}$), (212)
19	ss.	57·9	0.2343	—	(13$\bar{1}$), (103)
20	m.	59·2	0·2439	(311)	(131), (30$\bar{2}$)
21	s.—m.[1]	61·0	0·2576	—	(113), (21$\bar{3}$)
22	s.—m.[1]	62·0	0·2652	—	(311), (31$\bar{2}$)
23	ss.	63·7	0·2784	(222)	(12$\bar{3}$), (023)
24	m.	65·1	0·2894	(400) β	(32$\bar{1}$), (231), (320) (13$\bar{2}$)
25	ss.	68·2	0·3143	—	(132, (231)
26	s.[1]	70·6	0·3340	—	(321), (302), (10$\bar{4}$), (004)
27	s.	74·3	0·3646	(400)	(140), (041), (41$\bar{1}$)
28	s.	78·5	0·4003	—	(41$\bar{2}$), (33$\bar{1}$), (330), (141), (232)
29	ss.[1]	82·6	0·4356	—	(420), (240), (14$\bar{2}$), (331), (33$\bar{2}$)
30	s.—m.	87·5	0·4782	—	(313), (124), (41$\bar{3}$), (31$\bar{4}$)
31	ss.	88·7	0·4886	—	(24$\bar{2}$), (421)
32	m.	95·6	0·5488	(422)	(242), (32$\bar{4}$), (341), (430), (340), (015)
33	s.	98·1	0·5704	—	(51$\bar{1}$), (15$\bar{1}$), (40$\bar{4}$), (43$\bar{2}$), (224)
34	s.	100·0	0·5868	—	(34$\bar{2}$), (151), (510), (341), (105)
35	ss.	102·2	0·6056	(511), (311)	(11$\bar{5}$)
36	s.—m.[1]	109·0	0·6628	—	(42$\bar{4}$)
37	s.	110·3	0·6734	—	(342), (34$\bar{3}$), (14$\bar{4}$)
38	s.	115·4	0·7145	(440)	(324), (423), (24$\bar{4}$)
39	m.	118·7	0·7400	—	(441)
40	ss.	120·5	0·7539	—	(006)
41	ss.	125·9	0·7932	(531)	(34$\bar{4}$)
42	s.—m.	128·7	0·8126	(600), (442)	(600), (334)
43	s.	131·2	0·8294	—	(414), (244)

[1]) Linien diffus.

auf andere physikalische Ursachen (Gefügeänderungen oder dergleichen) zurückzuführen sein.

Fig. 2 enthält weiterhin die $\sin^2 \vartheta$-Werte der Substanzen *A* 1400, *A* 1500, *A* 1600 und *A* 1700 der Gruppe α, welche mit steigender Brenntemperatur eine allmähliche Erhöhung des kubischen Anteils auf Kosten des monoklinen zeigen. (Für *A* 1700 sind die Ergebnisse mit Cu-K_α-Strahlung, für die übrigen Substanzen mit Cu-K-Strahlung wiedergegeben.) Das Material *St* zeigt Interferenzen, welche denen

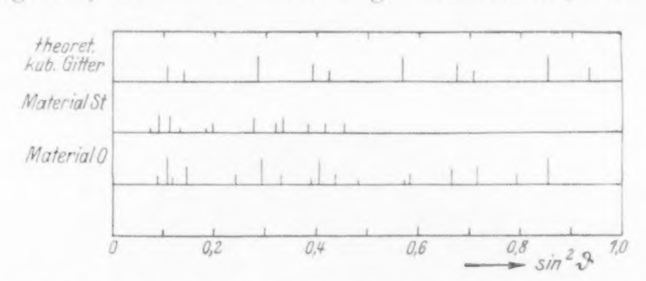


Fig. 7. $\sin^2 \vartheta$-Werte für *Fe*-Strahlung für: theoretisches kubisches Gitter, Material *St*, Material *O*.

der übrigen Materialien der Gruppe α sehr ähnlich sind. Der kubische und der monokline Anteil treten auch hier nebeneinander auf (vergleiche die graphische Darstellung der mit *Fe*-Strahlung erhaltenen $\sin^2 \vartheta$-Werte in Fig. 7 [zum Vergleich ist auch hier das theoretische kubische Gitter vorangestellt]).

Gruppe β.

Hierher gehören die bei 1800° bis 2200° C kurzzeitig gebrannten Materialien der *A*-Reihe, sowie Material *O*. Eine kennzeichnende Ausdehnungs-Temperatur-Kurve ist in Fig. 8 für *A* 1900 wiedergegeben. Das Material zeigt zunächst einen geradlinigen Anstieg der Verlängerung mit wachsender Temperatur; bei 255° C erfolgt eine Richtungsänderung in der Kurve, anschliessend geradliniger Anstieg, bei 790° C eine neue Richtungsänderung. Wird die Erhitzung des Materials unterhalb 1000° C abgebrochen, so ergibt sich — nach einigen Erhitzungen — für die Erwärmungs- und Abkühlungskurven identischer Verlauf, ohne dass irreversible Längenänderungen auftreten. Wird die Erhitzung des Materials über 1000° C ausgedehnt, so zeigt sich, dass — beginnend bei etwa 1075° C — die Zunahme in der Verlängerung der Proben geringer wird. Bei 1150° C setzt eine

Kontraktion ein, welcher dann bei etwa 1275° C eine Expansion folgt, die bis zu ungefähr 1310° C beobachtet werden konnte. Wird jetzt die Abkühlung eingeleitet, so zeigt sich ein wesentlich anderer Kurvenverlauf als bei der Erhitzung: Bis etwa 840° C erfolgt eine Kontrak-

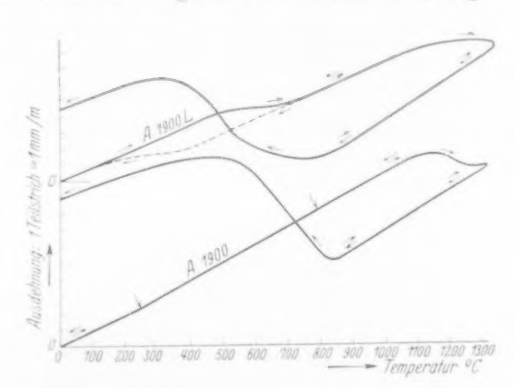


Fig. 8. Ausdehnungs-Temperatur-Kurven für *A* 1900 und *A* 1900 *L*.

tion, dann eine erhebliche Expansion bis zu 470° C, schliesslich neuerliche Kontraktion bis zu Zimmertemperatur; nach der Abkühlung ergibt sich eine beträchtliche Verlängerung des Materials gegenüber der Ausgangslänge.

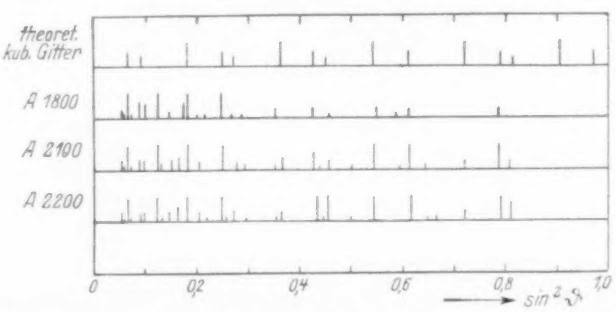


Fig. 9. $\sin^2 \vartheta$-Werte für *Cu-K*-Strahlung für: theoretisches kubisches Gitter, *A* 1800, *A* 2100, *A* 2200.

Die röntgenographischen Untersuchungen ergeben — in Übereinstimmung mit den Ausdehnungsmessungen — wesentliche Unterschiede gegenüber den bei niederer Temperatur gebrannten Substanzen. Als Beispiel ist in Fig. 4 eine Originalaufnahme von *A* 2100, in Fig. 5 die dazugehörige Mikrophotometerkurve (mit verkürztem

Tabelle 6.

DEBYE-SCHERRER-Diagramm von *A* 2100 mit *Cu*-Strahlung.

Nr	Intensität	$2e$ korr.	$\sin^2\vartheta$ gef.	Indizierung	
				kubisch	monoklin
1	s.	27·3	0·0556	(1 1 1) β	—
2	ss.	28·0	0·0585	—	(1 1 $\bar{1}$)
3	st.	30·2	0·0679	(1 1 1)	—
4	ss.	31·2	0·0723	(2 0 0) β	(1 1 1)
5	s.[1]	35·0	0·0904	(2 0 0)	(2 0 0)
6	s.[1]	36·1	0·0960	—	(2 0 $\bar{1}$), (1 0 $\bar{2}$)
7	st.	41·0	0·1226	—	(2 1 $\bar{1}$), (1 1 $\bar{2}$), (1 0 2)
8	ss.	42·4	0·1307	—	(2 0 1)
9	s.	45·4	0·1489	(2 2 0) β	(2 1 1), (1 1 2), (2 0 $\bar{2}$)
10	s.—m.	47·9	0·1647	—	(2 1 $\bar{2}$)
11	st.	50·5	0·1816	(2 2 0)	(2 2 0)
12	s.	53·8	0·2044	(3 1 1) β, (3 0 0)	(3 0 $\bar{1}$), (3 0 0), (2 0 2)
13	st.	60·1	0·2507	(3 1 1)	(1 1 3)
14	s.	62·8	0·2789	(2 2 2)	(1 2 $\bar{3}$), (0 2 3)
15	ss.	65·5	0·2926	(4 0 0) β	(3 2 $\bar{1}$), (2 3 $\bar{1}$), (3 2 0), (1 2 $\bar{3}$)
16	ss.	72·7	0·3510	(3 3 1) β	(3 1 2), (4 0 0)
17	s.—m.	74·3	0·3647	(4 0 0)	(1 4 0), (0 4 1), (4 1 $\bar{1}$)
18	m.—st.	81·9	0·4293	(3 3 1)	(1 3 3), (4 2 $\bar{1}$), (4 1 1)
19	ss.	83·6	0·4443	(4 2 2) β	—
20	s.	84·9	0·4576	(4 2 0)	(2 2 $\bar{4}$), (4 0 $\bar{3}$)
21	ss.	90·3	0·5026	(3 3 3) β, (5 1 1) β	—
22	st.	95·0	0·5436	(4 2 2)	(2 4 2), (3 2 $\bar{4}$), (3 4 0), (4 3 0), (0 1 5), (3 4 1)
23	ss.	100·5	0·5911	(4 4 0) β	(3 4 2), (1 5 1), (5 1 0), (3 4 1), (1 0 5)
24	st.	102·8	0·6108	(3 3 3), (5 1 1)	—
25	ss.	106·7	0·6437	(5 3 1) β	(3 3 $\bar{4}$)
26	s.[1]	116·1	0·7198	(4 4 0)	(2 2 $\bar{4}$), (4 2 3)
27	st.	125·1	0·7875	(5 3 1)	—
28	s.	127·9	0·8071	(4 4 2), (6 0 0)	(6 0 0), (3 3 4)

Ordinatenmasstab gegenüber den bisherigen Photometerkurven) dargestellt; in Fig. 9 sind die Ergebnisse der Auswertung für *A* 1800, *A* 2100 und *A* 2200 mit *Cu-K*-Strahlung, in Fig. 7 für Material *O* mit *Fe*-Strahlung eingetragen. In Tabelle 6 ist die Indizierung für *A* 2100 zahlenmässig durchgeführt. Man erkennt beim Vergleich dieser und der bisherigen Aufnahmen ein bedeutendes Überwiegen des kubischen Gitters gegenüber dem monoklinen; hervorzuheben ist, dass das letztgenannte jedoch bei allen Substanzen (wenigstens in den niederen

[1]) Linien diffus.

Ordnungen) auftritt. Beim Flusspatgitter sind auch die Interferenzen höherer Ordnung gut ausgeprägt und treten mit den für diesen Typus berechneten Intensitätsverhältnissen auf, so dass der Fluorittyp als einzig mögliche Anordnung der Atome bestätigt wird. Von den Interferenzen des monoklinen Gitters hingegen sind — im Gegensatz zu den bei tieferen Temperaturen gebrannten Substanzen — nur noch die niederen Ordnungen deutlich ausgeprägt. Somit scheint sich das Mengenverhältnis des monoklinen und des kubischen Anteils bei den Substanzen der Gruppe β grundlegend gegenüber Gruppe α verschoben zu haben.

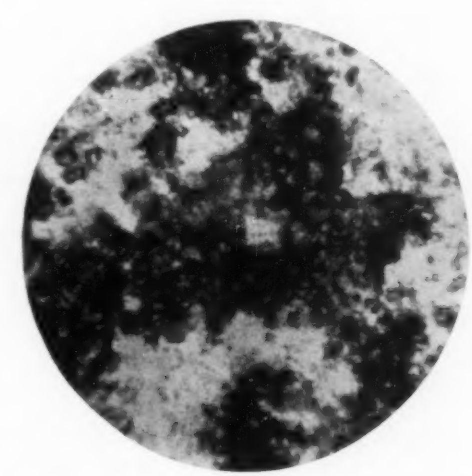


Fig. 10. Dünnschliff von *A* 2100, Vergrösserung 500fach.

Auf mikroskopischem Wege wird auch bei diesen Substanzen das monokline Gitter beobachtet, bei *A* 2200 gelang mit stärkster Vergrösserung eine Auflösung der Grundmasse in kleine isotrope, unregelmässig begrenzte Kristalle. Fig. 10 gibt eine Mikroaufnahme von *A* 2100 wieder. Wir gehen jetzt zur Besprechung der längere Zeit bzw. wiederholt auf hohe Temperatur erhitzten Zirkondioxyde über.

Gruppe γ.

Zu dieser Gruppe gehören die Materialien *A* 1900 *L*, *A* 2000 *L*, *A* 2300 und *Wa*. In Fig. 8 ist eine kennzeichnende Ausdehnungs-Temperatur-Kurve für *A* 1900 *L* eingezeichnet. Sie unterscheidet sich vor allem dadurch von der des Materials *A* 1900, dass hier eine zusätzliche Unstetigkeit auftritt, welche durch einen Wendepunkt

in der Kurve bei 625° C gekennzeichnet ist. Bei der Abkühlung von 800° C wird die gestrichelt gezeichnete Kurve durchlaufen.

Pulveraufnahmen an Durchschnittsproben von *A* **1900** *L* ergeben Interferenzen, welche wiederum ein anderes Bild zeigen, als die der bisher besprochenen Zirkondioxyde. Auch hier lassen sich die starken Interferenzen des kubischen Flusspatgitters wiederfinden, jedoch zeigen die übrigen Linien, welche sich zahlenmässig wohl monoklin einordnen lassen, eine typische Veränderung der Intensitäten. In Fig. 4 ist eine Originalaufnahme von *A* 1900 *L* mit *Cu-K*-Strahlung wiedergegeben, in Fig. 5 die zugehörige Mikrophotometerkurve; Fig. 11

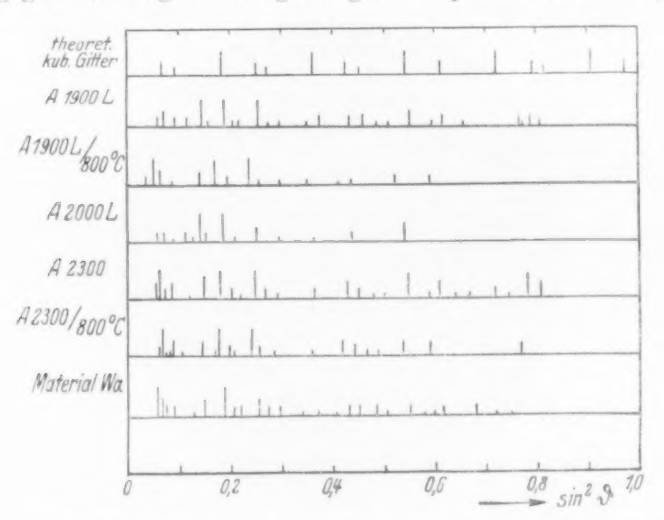


Fig. 11. $\sin^2 \vartheta$-Werte für *Cu-K*-Strahlung für: theoretisches kubisches Gitter, *A* 1900 *L*, *A* 1900 *L* bei 800° C, *A* 2000 *L*, *A* 2300, *A* 2300 bei 800° C, Material *Wa*.

enthält die graphische Darstellung der $\sin^2 \vartheta$-Werte, Tabelle 7 die gefundenen Werte der $\sin^2 \vartheta$. Von besonderem Interesse ist das Erscheinen einer starken Linie, welche den Wert $\sin^2 \vartheta = 0{\cdot}144$ aufweist.

Aus dem obigen röntgenographischen Befund, sowie aus den Ergebnissen der Ausdehnungsmessungen möchten wir den Schluss ziehen, dass bei *A* 1900 *L* erstmalig ein neuer Gittertypus (Gitter A_2) auftritt. Dieses Gitter A_2 dürfte somit durch die längere Erhitzung des Materials entstanden sein; das gleiche Gitter wird — wie später zu zeigen ist — durch wiederholtes Erhitzen von Material *Wa* auf Temperaturen von etwa 2600° C erhalten.

Da die Indizierung einer Pulveraufnahme ohne Kenntnis des Kristallsystems nicht eindeutig erfolgen kann und da bei unseren Unter-

Tabelle 7.

Debye-Scherrer-Diagramm von *A* 1900 *L* mit *Cu*-Strahlung.

Nr.	Intensität	$2e$ korrigiert	$\sin^2\vartheta$ gefunden
1	s.	28·0	0·057
2	m.[1]	30·6	0·068
3	s.	34·6	0·088
4	s.	39·8	0·115
5	st.	44·5	0·144
6	ss.	46·1	0·158
7	st.[1]	50·9	0·186
8	ss.	53.7	0·206
9	ss.	55·9	0·220
10	st.[1]	60·4	0·253
11	ss.	62·9	0·273
12	ss.	65·9	0·295
13	ss.	72·6	0·351
14	s.	75·4	0·372
15	s.[1]	82·4	0·432
16	s[1]	85·3	0·458
17	ss.	88·4	0·486
18	ss.	91·0	0·509
19	m.	95·5	0·550
20	s.	103·2	0·618
21	ss.	108·3	0·657
22	ss.	100·6	0·593
23	ss.	123·0	0·772
24	s.	125·2	0·788
25	ss.	128·2	0·809

suchungen nur mikrokristalline Aggregate vorlagen, ist es nicht möglich gewesen, den obigen Befund auf röntgenographischem Wege völlig zu klären. Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass es sich bei dem neu auftretenden Gittertyp nicht etwa um die tetragonale Form des Zirkondioxyds handeln kann. Hingegen ergibt die Rechnung, dass hier die von Davey (loc. cit.) auf röntgenographischem Wege erhaltene trigonale oder pseudohexagonal-rhombische Modifikation vorliegen dürfte, welche nach Groth auch gelegentlich makroskopisch erhalten ist (vgl. Tab. I). Erwähnt sei noch, dass auch hier nach der Erhitzung der Materialien bis zu etwa 1400° C und nach der Abkühlung die gleichen Diagramme erhalten werden, wie vor der Erhitzung — ein Ergebnis, welches nach den Ausdehnungsmessungen zu erwarten ist.

Die Wahrscheinlichkeit für die Annahme des Auftretens eines neuen Gittertyps wird — wie bereits erwähnt — besonders durch die Ergebnisse der Ausdehnungsmessungen unterstützt: Die Ausdehnungs-

[1]) Linien diffus.

Temperatur-Kurve für *A* 1900 *L* unterscheidet sich in typischer Weise von der der übrigen Substanzen durch die Unstetigkeit, welche durch den Wendepunkt bei 625° C gekennzeichnet ist und welche den charakteristischen Verlauf einer Modifikationsänderung aufweist [vgl. W. M. Cohn[1])]. Derartige Unstetigkeiten wurden bei Ausdehnungsmessungen der übrigen Gruppen nicht beobachtet, so dass weiterhin anzunehmen ist, dass der neu auftretende Gittertyp zwischen 500° und 800° C bei der Erhitzung bzw. 400° und 100° C bei der Abkühlung eine Modifikationsänderung erleidet (Umwandlung von Gitter A_2 in A_1 und vice versa).

Auch von *A* 1900 *L* wurden röntgenographische Aufnahmen bei höherer Temperatur hergestellt; in Fig. 11 sind die Werte für ein bei 800° C aufgenommenes Diagramm eingetragen, da nach den Ergebnissen der Ausdehnungsmessungen die Modifikationsänderung bei dieser Temperatur beendet sein dürfte. Die Aufnahme zeigt neben dem Verschwinden der höheren Ordnungen eine ausgesprochene Verkleinerung der Glanzwinkel, entsprechend einer Vergrösserung der Gitterkonstanten infolge der thermischen Ausdehnung. Der Gittertyp A_1 macht sich vor allem im Auftreten einer starken Linie in der Nähe des Durchstosspunktes und in der verstärkten Intensität der oben erwähnten Interferenz $\sin^2 \vartheta = 0{\cdot}144$ bemerkbar. Es soll angemerkt werden, dass mikroskopische Untersuchungen nicht zur Identifizierung des neuen Gitters führten. Hingegen ergab sich makroskopisch durch das Auftreten von Rissen und Abblätterungen an den Stäben die Wahrscheinlichkeit hierfür [vgl. die Ausführungen des einen von uns[2])].

Die Untersuchung eines Durchschnittspräparats von ***A* 2000 *L*** ergab etwa das gleiche Bild wie *A* 1900 *L* (Fig. 11). Nach den Ergebnissen der Ausdehnungsmessungen dürfte auch ***A* 2300** längere Zeit auf hohe Temperatur erhitzt sein, so dass sich seine Besprechung an

[1]) Willi M. Cohn, Über Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnung, spezifische Wärme und einige andere thermische Eigenschaften von Mineralien und keramischen Massen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. **9**, 239 bis 299. 1928. — Willi M. Cohn, Über neuartige Steinzeugmassen II. Ber. Dtsch. Keram. Ges. **10**, 271 bis 284. 1929. — Willi M. Cohn, Untersuchungen des Ausdehnungsverhaltens einiger keramischer Materialien. Keram. Rdsch. **38**, 275 bis 279f. 1930. — Willi M. Cohn, Über Normalmaterialien für Ausdehnungsmessungen an festen Körpern bis zu 1400° C. Ann. Physik **4**, 493 bis 512. 1930. [2]) Willi M. Cohn, Über das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde im Temperaturgebiet 0—1400° C. Erscheint Keram. Rdsch. 1930.

dieser Stelle rechtfertigt. Die röntgenographischen Aufnahmen bestätigen die Ähnlichkeit mit *A* 1900 *L*; allerdings tritt der neue Gittertypus weniger stark als dort hervor, während der kubische Anteil erheblich mehr als bei *A* 1900 *L* und *A* 2000 *L* ausgebildet ist.

In Übereinstimmung mit den Ausdehnungsmessungen konnten bei *A* 2300 Unterschiede zwischen den Rand- und Kernpartien der Stäbe auch röntgenographisch sichergestellt werden: Im Kern ergeben sich Andeutungen des neuen Gittertyps sowie des monoklinen Gitters, während sie in der Aufnahme der Randpartie offenbar fehlen.

Röntgenographische Erhitzungsaufnahmen an einer Durchschnittsprobe von *A* 2300 bei 800° C zeigen neben der Temperaturverschiebung der Glanzwinkel wiederum Anzeichen des neuen Gittertyps (vgl. Fig. 11).

Die Interferenzen des wiederholt auf 2600° C erhitzten Materials **Wa** zeigen insofern einen besonderen Charakter, als hier das kubische Gitter ganz verschwunden zu sein scheint. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem geringen MgO-Gehalt dieses Materials (vgl. Tabelle 2). Die zahlreichen Linien entsprechen denen eines monoklinen Gitters, dem noch der neue Gittertyp überlagert ist. Das Diagramm ist ebenfalls in Fig. 11 wiedergegeben.

V. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Einteilung der röntgenographisch gefundenen Gruppen stimmt mit den Ergebnissen der Ausdehnungsmessungen von W. M. Cohn[1]) überein, nur hat es sich dort als notwendig erwiesen, die Gruppe α zu unterteilen: Die bei 1000° bis 1300° C gebrannten Materialien bilden eine eigene Gruppe, welche sich durch eine besonders hohe Kontraktion — veranlasst durch eine Nachschwindung bei Erhitzung bis in Nähe der Brenntemperatur der Substanzen — auszeichnet und welche bei den höher gebrannten Materialien nicht mehr beobachtet wird. Es entspricht somit

Gruppe α den Gruppen I und II der Ausdehnungsmessungen,
„ β der Gruppe III „ „ ,
„ γ „ „ IV „ „ .

Die Umwandlung des monoklinen ZrO_2-Gitters *C* findet bei etwa 1000° C in das tetragonale Gitter *B* statt. Hierbei wird eine erhebliche Kontraktion beobachtet. Bei der Abkühlung wird im allgemeinen eine Unterkühlung beobachtet, dann erfolgt die Rückbildung von Gitter *C*,

[1]) Siehe Anmerkung 2, S. 352.

welche mit einer Expansion verbunden ist. Durch Abschrecken der Substanzen lässt sich das tetragonale Gitter auch bei Zimmertemperatur erhalten und damit anscheinend die Expansion bei der Abkühlung vermeiden, welche leicht zu einer Zerstörung der Gegenstände aus ZrO_2 führen kann.

Bei langdauernder oder wiederholter Erhitzung der Zirkondioxyde auf Temperaturen von mindestens 1900° C wurde das Auftreten eines Gittertyps A_2 beobachtet, welcher anscheinend trigonale oder pseudohexagonal-rhombische Struktur aufweist. Dieses Gitter erfährt bei etwa 625° C eine Modifikationsänderung in das Gitter A_1, welche zu einer Unstetigkeit in der Ausdehnungs-Temperatur-Kurve führt. Bei der Abkühlung ergibt sich auch hier eine Unterkühlung.

Das kubisch-flächenzentrierte Gitter vom Flusspattyp konnte in keinem Falle allein beobachtet werden; dieses Gitter, welches nach Ruff und Ebert der Verbindung $Mg_2Zr_3O_8$ zuzuschreiben ist, dürfte eine gleichförmige Expansion und Kontraktion bei der Erhitzung und Abkühlung besitzen; Anzeichen von Modifikationsänderungen wurden im Temperaturgebiet 0° bis 1400° C nicht beobachtet. Die Ausbildung dieses Gitters soll nach Ruff und Ebert auch bei schroffstem Temperaturwechsel die Raumbeständigkeit der Erzeugnisse aus ZrO_2 gewährleisten.

VI. Vergleich der Modifikationen des SiO_2, TiO_2, ZrO_2.

In Tabelle 8 geben wir eine Darstellung der Kristallformen, in welchen die verschiedenen Modifikationen der Dioxyde der chemischen Homologen *Si*, *Ti* und *Zr* auftreten. Bei SiO_2 findet die Umwandlung

Tabelle 8. Übersicht über die Modifikationen von SiO_2, TiO_2 und ZrO_2.

SiO_2	Modifikationen:	*Quarz*	*Cristobalit*	*Tridymit*
	Kristallformen bei hoher Temperatur:	hexagonal	kubisch	hexagonal [1]
	Zimmertemperatur:	trigonal	tetragonal	rhombisch
TiO_2	Modifikationen:	*Brookit*	*Anatas*	*Rutil*
	Kristallformen:	rhombisch	tetragonal	tetragonal
ZrO_2	Modifikationen:	*C* (*Baddeleyit*)	*B*	A_2 / A_1
	Kristallformen:	monoklin	tetragonal	trigonal bzw. pseudohexagonal-rhombisch

[1]) Neuerdings ist noch eine weitere hexagonale Kristallform bekannt geworden.

Quarz—Cristobalit bei verhältnismässig kurzzeitiger Erhitzung statt; bei langdauernder Erhitzung bildet sich (bei minimal 870° C) aus Quarz Tridymit. TiO_2 tritt ebenfalls in drei Modifikationen auf, doch sind die Bildungsbedingungen unseres Wissens noch wenig erforscht. Auch beim TiO_2 scheint sich der bei der höchsten Temperatur beständige Rutil durch langdauerndes Erhitzen zu bilden (vgl. GROTH). Es ist daher von erheblichem Interesse, dass wir gefunden haben, dass sich das monokline Gitter C des ZrO_2 enantiotrop in die Form B umwandelt, und dass sich andererseits bei langdauerndem Erhitzen von ZrO_2-C die Form A_2 bildet.

Während bei Quarz, Cristobalit und Tridymit je nach Höhe der Erhitzungstemperatur zwei bzw. drei verschiedene Gitter erhalten werden, ist bei den entsprechenden Formen von TiO_2 bisher nur je ein Gitter bekannt. Bei ZrO_2 konnten wir für die Formen C und B auch nur je ein Gitter feststellen, während für A zwei Modifikationen aufzutreten scheinen. Bereits GROTH hat auf die „unverkennbare Analogie" der pseudohexagonal-rhombischen bzw. trigonalen Form des ZrO_2 mit dem Tridymit hingewiesen. Dieser auf kristallographischem Wege erhaltene Befund wird jetzt durch die Ergebnisse unserer Untersuchungen bestätigt, welche die Bildungsbedingungen für die verschiedenen Kristallformen des ZrO_2 aufgezeigt haben. Auch mineralogisch dürften die Ergebnisse insofern von Interesse sein, als der natürlich vorkommende Baddeleyit sich bei einer Temperatur von weniger als 1000° C gebildet haben dürfte.

VII. Zusammenfassung.

1. Aus Drehkristall- und DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen, welche zum Teil bei erhöhter Temperatur vorgenommen wurden, folgt, dass die nach Ausdehnungs-Temperatur-Kurven zu erwartenden verschiedenen ZrO_2-Modifikationen tatsächlich auftreten. Es ergeben sich bei natürlichem ZrO_2 und bei verschieden hoch und verschieden lange gebrannten Substanzen insgesamt drei Modifikationen, welche mit C, B und A bezeichnet werden.

2. Die C-Modifikation ist monoklin. Ihr Existenzbereich liegt zwischen Zimmertemperatur und 1000° C. Die Gitterkonstanten sind: $a = 5 \cdot 21$, $b = 5 \cdot 26$, $c = 5 \cdot 37_5$ Å, $\beta = 80° 32'$; Dichte: 5·56.

3. Die B-Modifikation ist tetragonal. Sie ist beständig bei Temperaturen von mehr als 1000° C, kann jedoch auch bei geringeren

Temperaturen erhalten werden. Die Gitterkonstanten sind (RUFF und EBERT): $a = 5{\cdot}07$, $c = 5{\cdot}16$ Å; Dichte: 6·10.

4. Die *A*-Modifikation scheint trigonal oder pseudohexagonal-rhombisch zu sein. Sie entsteht bei langdauerndem Erhitzen von ZrO_2-C auf mindestens 1900° C. Bis zu Temperaturen von weniger als 625° C liegt die Modifikation A_2, bei höheren Temperaturen A_1 vor. Die Gitterkonstanten sind (DAVEY): $a = 3{\cdot}598$ Å, $c:a = 1{\cdot}633$.

5. Fernerhin zeigt sich bei den meisten untersuchten Substanzen, welche MgO enthalten, das Auftreten eines kubischen Gitters, welches nach RUFF und EBERT der Verbindung Mg_2ZrO_8 als Endglied einer Mischkristallreihe zuzusprechen ist. Es gelang in keinem Falle nachzuweisen, dass die untersuchten Substanzen sich restlos in dieses Gitter überführen lassen. Die Gitterkonstante ist: $a = 5{\cdot}12$ Å.

6. Die Gitter C und B, sowie A_2 und A_1 sind enantiotrop; C und A_2 sind monotrop.

7. Es wird ein Vergleich der verschiedenen Modifikationen der Oxyde der chemischen Homologen *Si*, *Ti* und *Zr* durchgeführt und eine grosse Ähnlichkeit für ihre Bildungsbedingungen festgestellt.

Die Untersuchungen wurden zum Teil in den Kaiser-Wilhelm-Instituten für Silikatforschung und Metallforschung, zum Teil im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin durchgeführt; den Leitern der genannten Institute, den Herren Professoren Dr. W. EITEL und Dr. W. FRIEDRICH, sowie Herrn Dr. E. SCHMID, möchten wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen, desgleichen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung und die Bereitstellung der Mittel zum Bau des Röntgenofens. Weiterhin danken wir allen Herren und Firmen, welche die Untersuchungen durch die Überlassung von Materialien gefördert haben.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität.

Januar 1930.

Zur Temperaturabhängigkeit der elektrischen Momente „biegsamer“ Moleküle.

Von

O. Hassel und E. Næshagen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 30.)

Der Befund O. Werners über den Anstieg des Moments des Hydrochinondiäthyläthers mit der Temperatur konnte nicht bestätigt werden. Auch bei dem entsprechenden Dimethyläther sowie anderen nichtstarren Molekülen wurde ohne Erfolg nach einem Effekt in dem Temperaturgebiet zwischen 20° und 60° C gesucht.

Einleitung.

Die überaus interessante und wichtige Frage, ob bei nichtstarren Dipolmolekülen eine Änderung der Orientierungspolarisation mit der Temperatur stattfindet, welche nicht mit dem Ausdruck:

$$P_0 \cdot T = \text{const}$$

im Einklang steht, ob also das berechnete Dipolmoment sich mit der Temperatur ändert, ist von O. Werner[1]) in Angriff genommen worden, indem er bei 20°, 40° und 60° C das Moment des Hydrochinondiäthyläthers bestimmte. Er fand eine beträchtliche Zunahme des Moments mit der Temperatur, indem es bei 20° 1·72, bei 60° dagegen 2·00 $\cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. betrug. Da jedoch von vornherein eher eine Abnahme zu erwarten ist, schien eine Untersuchung weiterer Substanzen mit nichtstarren Molekülen noch sehr wünschenswert.

Wir untersuchten zunächst den Dimethyläther des Hydrochinons, von dem uns besonders grosse Mengen zur Verfügung standen, konnten aber keinen Effekt feststellen. Die Resultate, die wir nun beim Diäthyläther des Hydrochinons erhielten, stimmten aber vollkommen mit den beim Dimethyläther erhaltenen überein — das Moment blieb in dem untersuchten Temperaturbereich innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Um unsere Arbeitsweise näher zu kontrollieren, untersuchten wir jetzt ausser einer Reihe „starrer“ Dipolmoleküle — darunter auch das von O. Werner untersuchte Benzonitril — noch weitere „biegsame“ Moleküle, immer aber mit demselben Resultat. Wir haben uns danach brieflich mit Herrn Dr. Werner in Verbindung

1) O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) 4, 393. 1929.

gesetzt, der aber, ohne seine eigenen Messungen wiederholt zu haben, sich nicht an dieser Stelle näher betreffs der Unübereinstimmung äussern möchte[1]).

Die Arbeitsmethode.

Die Untersuchungen wurden mit einem in der Fig. 1 abgebildeten Flüssigkeitskondensator ausgeführt, der im hiesigen Institut gebaut war. Derselbe besteht aus zwei Systemen vergoldeter Messingzylinder von 12 cm Höhe und 0·5 mm Stärke. Die Zylinder jedes Systems sind fest verlötet, so dass keine Verschiebung derselben gegeneinander möglich ist. Wenn die beiden Systeme ineinandergestellt sind, beträgt der Abstand benachbarter Zylinder voneinander etwa 1 mm. Der grösste Zylinder hat einen Aussendurchmesser von 3 cm, da im ganzen fünf Zylinder vorhanden sind, bleibt in der Mitte Raum frei. Eine gewisse Schwierigkeit bereitete die gegenseitige Fixierung der beiden Systeme, da ja nur Isoliermittel angewandt werden können, die von heissem Benzol nicht angegriffen werden. Der Institutsmechaniker, Herr Jarl Andersen, löste diese Schwierigkeit in der Weise, dass er oben und unten radiale Durchbohrungen in zwei zueinander senkrechten Richtungen anbrachte, durch welche Glasstäbe hindurchgezwängt wurden. Es zeigte sich in der Tat, dass diese Anordnung nicht nur einwandfreie Konstanz der etwa 200 cm betragenden Luftkapazität ergab, sondern sogar bei Temperaturerhöhungen von mehr als 40° keine merkbare Änderung der Kapazität eintrat. Der Kondensator wurde in einen Glaszylinder hineingeschoben, der nur wenig weiter als 3 cm ist und eine Verschiebung des Kondensators nicht gestattete. Dieser Glaszylinder wurde oben mit einem Schliff versehen, welcher das Anbringen eines Kühlers erlaubt.

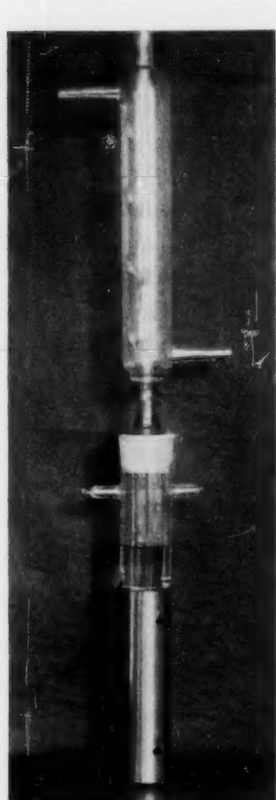


Fig. 1.

[1]) Herr Dr. WERNER hat uns darüber eine Notiz zur Verfügung gestellt, welche am Schluss der Arbeit wiedergegeben wird.

Die Eichung des Kondensators geschah, wie früher beschrieben[1]), mittels Lösungen von Chlorbenzol und p-Chlornitrobenzol in Benzol. Die gerade Eichkurve ergab eine Änderung der DK von 0·000966 pro Skalenteil des Messkondensators. Halbe Skalenteile können bei der Einstellung noch mit Sicherheit unterschieden werden.

Da die Berechnung der Atom- und Orientierungspolarisation wie früher mittels der Gleichung:

$$P_{A+O} = \frac{1000}{c} (p - \dot{p} - \Delta p_E)$$

erfolgte, brauchten wir ausser der Molarität c der Lösung die DK ε der Lösung, diejenige $\dot{\varepsilon}$ des Benzols, sowie den Unterschied Δn im Brechungsexponenten zwischen Benzol und Lösung bei den betreffenden Temperaturen. Für die Abnahme von $\dot{\varepsilon}$ mit der Temperatur ergaben Messungen mit unserem Kondensator zwischen 18° und 40° 0·041, zwischen 18° und 60° 0·079, während die entsprechenden Zahlen Werners (von 20° auf 18° umgerechnet) 0·041 bzw. 0·082 sind. Wir haben nun teils mit Hilfe unserer oben angegebenen Zahlen alle Messungen auf Benzol von 18° C bezogen, teils Kontrolleinstellungen auf Benzol von 60° C ausgeführt. Der Vergleich beider Methoden ergab in einzelnen Fällen eine kleine Abweichung, die aber nicht gross genug war, um erheblichen Einfluss auf die Resultate zu haben.

Es wurde in einem geräumigen Glasthermostaten gearbeitet mit elektrischer Heizung und drei Thermoregulatoren, die eine Einstellung der Temperatur auf 18°, 40° und 60° C gestatteten. Die Empfindlichkeit der Anordnung gegen Änderung in der Thermostatenaufstellung erwies sich als sehr klein, es wurde jedoch darauf geachtet, dass während einer Messreihe keine solche Änderungen vorgenommen wurden.

Für eine Reihe der untersuchten Substanzen wurde der Unterschied Δn der Brechungsexponenten Lösung—Benzol bis 60° C ermittelt. Der Unterschied war meistens klein und ändert sich nicht merklich mit der Temperatur. Die Lösungen wurden sämtlich bei 18° C bereitet. Man braucht also die Volumenzunahme bis 60° C, um die Molaritäten bei höherer Temperatur angeben zu können. Wie man sich leicht überzeugt, genügt es für unsere Zwecke vollkommen, mit der Ausdehnung des reinen Benzols auch bei den angewandten Lösungen zu rechnen. Die von uns ermittelten Zahlen für Benzol sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Für die DK $\dot{\varepsilon}_{18}$ des Benzols haben wir wie früher 2·241 gesetzt, die übrigen Daten für Benzol werden dann:

[1]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) 4, 217. 1929.

Tabelle 1.

Temperatur t	Dichte (ϱ)	$\Delta\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_t - \dot{\varepsilon}_{18}$	$\dot{\varepsilon}_t$	$\dot{p} = \frac{\dot{\varepsilon}-1}{\dot{\varepsilon}+2}$	$P = \frac{M}{\varrho}\dot{p}$
18	0·8798	0	2·241	0·2926	26·0
40	0·8558	0·041	2·200	0·2857	26·1
60	0·8339	0·097	2·162	0·2792	26·1

Die Konzentrationen wurden ungefähr wie in unseren übrigen Arbeiten gewählt, indem bei kleineren Konzentrationen die Änderungen der DK durch Hinzufügen von Substanz etwas zu klein werden im Verhältnis zu den durch die Temperaturerhöhung bedingten.

Die Messresultate[1]).

1. Hydrochinondimethyläther.

Temperatur t	$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_{18}$	ε	$p = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	$p - \dot{p} - \Delta p_E$	Molariät c	P_{A+O}
18	0·042	2·283	0·2996	0·0068	0·1161	58·6
40	− 0·004	2·237	0·2920	0·0061	0·1129	54·0
60	− 0·048	2·193	0·2845	0·0051	0·1100	46·4
18	0·091	2·332	0·3075	0·0145	0·2578	56·2
40	0·040	2·281	0·2992	0·0131	0·2508	52·2
60	− 0·004	2·237	0·2920	0·0124	0·2443	50·8
*60[1])	− 0·002	2·239	0·2923	0·0127	0·2443	52·0
18	0·122	2·363	0·3124	0·0193	0·3330	57·9
40	0·076	2·308	0·3036	0·0174	0·3239	53·7
60	0·021	2·262	0·2961	0·0164	0·3156	51·9
18	0·188	2·429	0·3226	0·0293	0·4797	61·6
40	0·114	2·369	0·3133	0·0269	0·4666	57·7
18	0·187	2·428	0·3225	0·0292	0·5037	58·0
40	0·124	2·365	0·3127	0·0263	0·4900	53·7
60	0·070	2·311	0·3041	0·0242	0·4774	50·7
*60[1])	0·080	2·321	0·3057	0·0258	0·4774	54·0

Es folgt bei:

18° $P_{A+O} = 59{\cdot}0$ $1{\cdot}67 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten
40° $P_{A+O} = 55{\cdot}0$ $1{\cdot}67 \cdot 10^{-18}$ " "
60° $P_{A+O} = 52{\cdot}5$ $1{\cdot}68 \cdot 10^{-18}$ " "

Für die fünf angewandten Molverhältnisse ergeben sich folgende Grössen $\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_t$:

---

1) Die mit einem Stern versehenen Messungen beruhen auf direktem Vergleich mit Benzol bei 60°.

Temperatur $t =$	18°	40°	60°
Nr. 1	0·042	0·037	0·031
„ 2	0·091	0·081	0·076
„ 3	0·122	0·108	0·100
„ 4	0·188	0·169	—
„ 5	0·187	0·165	0·154

2. Hydrochinondiäthyläther.

Temperatur t	$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_{18}$	ε	$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$p - \dot{p} - \Delta p_E$	Molarität c	P_{A+O}
18	0·043	2·284	0·2997	0·0070	0·1188	62·1
40	− 0·002	2·239	0·2923	0·0065	0·1156	56·2
60	− 0·044	2·197	0·2852	0·0059	0·1126	52·4
18	0·087	2·328	0·3068	0·0141	0·2331	60·5[1]
40	0·046	2·287	0·3002	0·0144	0·2268	63·5[1]
60	0·004	2·245	0·2933	0·0140	0·2209	63·4[1]
18	0·159	2·400	0·3182	0·0255	0·4021	63·4
40	0·104	2·345	0·3096	0·0238	0·3911	60·9
60	0·054	2·295	0·3015	0·0222	0·3811	58·3

Es folgt bei:

18° $P_{A+O} = 62·3$ $1·72 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten
40° $P_{A+O} = 60·5$ $1·75 \cdot 10^{-18}$ „   „
60° $P_{A+O} = 59·0$ $1·78 \cdot 10^{-18}$ „   „

Für die drei angewandten Molverhältnisse ergeben sich folgende Grössen $\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_t$:

Temperatur $t =$	18°	40°	60°
Nr. 1	0·043	0·039	0·035
„ 2	0·087	0·087	0·083
„ 3	0·159	0·145	0·133

3. Benzonitril[2]).

Temperatur t	$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_{18}$	ε	$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$p - \dot{p} - \Delta \varepsilon_E$	Molarität c	P_{A+O}
18	0·229	2·470	0·3289	0·0363	0·1213	299·3
40	0·166	2·407	0·3193	0·0336	0·1180	284·7
60	0·106	2·347	0·3099	0·0307	0·1150	267·0

[1]) Bei dieser Messung wurde eine Abnahme der Spannung des Akkumulators beobachtet, welcher die Glühfäden der Elektronenröhren heizt. Spätere Messungen haben deshalb „besser gestimmt". [2]) Dem Wunsche O. Werners entsprechend geben wir das für 18, 40 und 60° C gefundene Moment μ mit an: μ beträgt bei 18° 3·93, bei 40° 3·92 und bei 60° $3·88 \cdot 10^{-18}$.

Temperatur $t =$	18°	40°	60°
$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_t$	0·229	0·207	0·185

4. Terephthalaldehyd.

Temperatur t	$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_{18}$	ε	$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$p - \dot{p} - \Delta p_E$	Molarität c	P_{A+O}
18	0·088	2·329	0·3070	0·0137	0·1360	100·7
40	0·041	2·282	0·2994	0·0130	0·1323	98·3
60	0·002	2·239	0·2923	0·0124	0·1289	96·2

Temperatur $t =$	18°	40°	60°
$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_t$	0·088	0·082	0·077

5. Benzoin[1]).

Temperatur t	$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_{18}$	ε	$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$p - \dot{p} - \Delta p_E$	Molarität c	P_{A+O}
18	0·187	2·428	0·3225	0·0288	0·1254	229·7
40	0·127	2·368	0·3132	0·0264	0·1220	216·4
60	0·074	2·315	0·3048	0·0245	0·1189	206·1

Temperatur $t =$	18°	40°	60°
$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_t$	0·187	0·168	0·153

6. Zimtaldehyd $C_6H_5-CH=CH-CHO$.

a) Messung bei 18° C.

Molarität c	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·0870	0·156	2·397	0·3177	0·0006	281·6
0·1459	0·261	2·502	0·3336	0·0010	274.2
0·1608	0·291	2·532	0·3380	0·0010	276·1
0·2353	0·423	2·664	0·3568	0·0017	265·6
0·3150	0·567	2·808	0·3753	0·0023	255·2

$P_{A+O} = 293·0$ $\mu = 3·71 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.

[1]) Wir geben hier gleichfalls die Momente μ bei den drei in Frage kommenden Temperaturen an: μ (18°) = 3·57, μ (40°) = 3·54, μ (60°) = 3·58 · 18^{-18}.

b) Temperaturänderung eines P_{A+O}.

Temperatur t	$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_{18}$	ε	$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$p - \dot{p} - \Delta p_E$	Molarität c	P_{A+O}
18	0·261	2·502	0·3336	0·0400	0·1459	274·2
40	0·196	2·437	0·3239	0·0372	0·1419	262·2
60	0·137	2·378	0·3148	0·0346	0·1383	250·2

Temperatur $t =$	18°	40°	60°
$\varepsilon_t - \dot{\varepsilon}_t$	0·261	0·237	0·216

Diskussion der Resultate.

Aus der Formel:

$$P_{A+O} = \frac{1000}{c}(p - \dot{p} - \Delta p_E)$$

oder besser aus der daraus zu gewinnenden Formel:

$$P_{A+O} = \frac{3000\,(\varepsilon - \dot{\varepsilon})}{c\,(\varepsilon + 2)\,(\dot{\varepsilon} + 2)} - \frac{1000\,\Delta p_E}{c}$$

kann man, da bei Substanzen mit erheblichem Moment das letzte rechts stehende Glied im Verhältnis zum ersten sehr klein ist, und da für ein gegebenes Molverhältnis der Nenner des ersten Gliedes mit steigender Temperatur immer abnimmt, schliessen, dass eine Zunahme der Grösse $\varepsilon - \dot{\varepsilon}$ immer mit einer beträchtlichen Zunahme von P_{A+O} (a fortiori also mit einer solchen des Dipolmoments) verbunden ist. Bei sämtlichen von uns untersuchten Lösungen fanden wir eine deutliche A b n a h m e für $\varepsilon - \dot{\varepsilon}$, sogar bei unserer kleinsten Konzentration des Hydrochinondiäthyläthers (Molenbruch —0·01066), wo WERNER (loc. cit.) folgende Werte gefunden hat:

Temperatur $t =$	20°	40°	60°
$\varepsilon - \dot{\varepsilon}$	0·048	0·050	0·053

Es kann kein Zweifel bestehen, dass die Unübereinstimmung zwischen den Resultaten WERNERS und den unsrigen eben in der Messung des Temperaturgangs der DK der L ö s u n g e n liegt; dass wir mit grösseren Konzentrationen gearbeitet haben (unsere k l e i n s t e ist mit der grössten von WERNER identisch), kann kaum daran schuld sein, denn es liegt kein Grund vor anzunehmen, dass die von uns benutzte Methode bei Erhöhung der Temperatur versagen sollte. Die

Anwendung grösserer Konzentrationen bietet andererseits den Vorteil der Messung grösserer Effekte.

Zum Schluss geben wir die eingangs erwähnte Notiz Werners vom 7. März 1930 wieder:

„Zu den vorstehenden Resultaten, in die die Herren Hassel und Næshagen mir liebenswürdigerweise Einblick gestatteten, erlaube ich mir folgendes zu bemerken: Der Grund für die mangelnde Übereinstimmung der Messungen am Hydrochinondiäthyläther scheint mir einstweilen noch nicht völlig geklärt zu sein, besonders auch in Anbetracht der guten Übereinstimmung der Messungen am Benzonitril bei den drei fraglichen Temperaturen. Wie schon in meiner in Frage stehenden Arbeit angekündigt, war eine Nachprüfung etwaiger Fehlerquellen beabsichtigt, konnte jedoch aus äusseren Gründen bisher noch nicht durchgeführt werden. Ich bin daher im Augenblick noch nicht in der Lage, zu dem Problem endgültig Stellung zu nehmen und behalte mir weitere Messungen dazu vor. O. Werner."

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
März 1930.

Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. IV[1]).

Bestimmung der Anzahl und der geometrischen Anordnung der Elektronen in einem Gemeinschaftsresonator.

Von

Dan Rădulescu, V. Alexa und F. Bărbulescu.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 30.)

An einem geeigneten Beispiel wird bewiesen, dass es möglich ist, die Anzahl und die geometrische Anordnung der Elektronen in einem Gemeinschaftsresonator genau festzustellen. Die Lage und Anzahl der Elektronen, die das charakteristische Spektrum der Naphthacenabkömmlinge und des Naturfarbstoffs Crocetin bedingen, wurden festgestellt.

In der ersten Arbeit dieser Serie zeigten wir[2]), dass die Struktur des Naphthacens nur dem Schema (I) entsprechen kann und stellten die Behauptung auf, dass als absorbierender Resonator das komplizierte System von 54 durch Konjugation zusammengekoppelte Elektronen, der „Gemeinschaftsresonator" fungiert, das als einheitliches Gebilde schwingt.

Es wurde bewiesen, dass das charakteristische Spektrum I der Fig. 1 nur diesem Resonator entsprechen kann. Mit dem Erscheinen und dem Verschwinden dieser Elektronenanordnung erscheint und verschwindet auch das charakteristische Spektrum.

Unvollständig bewiesen dabei blieb nur folgende Behauptung:

Der Gemeinschaftsresonator besteht aus 54 Elektronen, die fortlaufend konjugiert sind gemäss der Formel (I). Es ist, wie man sieht, in dieser Behauptung implizite vorausgesetzt, dass weder die übrigen Elektronen, noch die cyclische Struktur des Moleküls bei dem Zustandekommen des Spektrums eine wesentliche Rolle spielen. Dafür fehlt aber in der zitierten Arbeit jeglicher zwingende Beweis.

Um die Kette des Beweises auch in diesem Sinne vervollständigen zu können, hätten wir unbedingt den folgenden experimentellen Beweis erbringen müssen:

Ist unsere Behauptung richtig, dann dürften wir beim Zerschneiden des Naphthacenmoleküls längs der punktierten Linie *xy* und Strecken desselben, ein lineares Gebilde vom Schema (II) er-

[1]) III. Mitteilung siehe Z. physikal. Ch. (B) 5, 301. 1929. [2]) I. Mitteilung siehe Z. physikal. Ch. (B) 5, 177 bis 188. 1929.

halten. Dies entspricht dann einem linearen ungesättigten Kohlenwasserstoff (III), und derselbe sowie dessen Abkömmlinge dürften spektral gleichwertig dem Naphthacen sein.

Folgende Eigenschaften einer derartig gebauten Substanz lassen sich im Licht unserer Hypothese ziemlich genau voraussagen.

a) Die Substanz soll ein Absorptionsspektrum ähnlich dem Naphthacen aufweisen.

b) Dieses Spektrum dürfte erstens nur unbedeutend nach Ultraviolett verschoben werden (Einfluss der Decyclisation) und zweitens eine mehr oder weniger ausgeprägte Verzerrung der Banden, bedingt durch die leichtere Deformierbarkeit des Resonators, durch Molekularzusammenstösse aufweisen[1]).

c) Es dürfte halochrome Verbindungen von derselben Art wie Naphthacen geben[2]).

d) Es dürfte lichtempfindlich sein in noch weit grösserem Masse wie Naphthacen.

e) Durch Verschwinden einer einzigen Doppelbindung in dem Schema (II) bzw. (III) darf das charakteristische Spektrum verschwinden.

Nun existiert ein Körper von der Struktur (II) bzw. (III) als Naturstoff.

In einer interessanten Arbeit zeigte P. Karrer[3]), dass dem natürlichen Farbstoff „Crocetin" nur die Formel (IV) zukommen kann, und dass die neun Doppelbindungen darin fortlaufend konjugiert sind. Diese Konjugation kann aber beim Crocetin nur in einer einzigen Weise erfolgen, nämlich gemäss der Formel (II) bzw. (III). Crocetin hat also fast genau dieselbe Anordnung und genau dieselbe Anzahl von Elektronen im Gemeinschaftsresonator wie Naphthacen.

```
          H    H    H    H
          |    |    |    |
H—C ⁄ C \ C ⁄ C \ C ⁄ C \ C ⁄ C \ C—H
   ) x ····|·····|·····|·····( ··· y        (I)
H—C \ C ⁄ C \ C ⁄ C \ C ⁄ C \ C ⁄ C—H
          |    |    |    |
          H    H    H    H
```

[1]) Siehe die V. Mitteilung, S. 377. [2]) Dan Rădulescu, Z. physikal. Ch. (B) 5, 301 bis 303. 1929. [3]) P. Karrer und H. Solomon, Helv. chim. Acta 11, 513 bis 525. 1928. 11, 711 bis 713. 1928.

$$>\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}\colon\ddot{C}< \tag{II}$$

$$\cdots A{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}A\cdots \tag{III}$$

$$\begin{array}{c} \quad H\ \ H\ \ CH_3\ H\ \ H\ \ H\ \ CH_3\ H\ \ H\ \ H\ \ CH_3\ H\ \ H\ \ H \\ \cdots O{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}C{\smile}C{=}O\cdots \\ OH \qquad\qquad\qquad \text{Crocetin} \qquad\qquad\qquad OH \end{array} \tag{IV}$$

Tatsächlich ergibt das Experiment folgendes:

1. Crocetin weist das charakteristische Absorptionsspektrum des Naphthacens auf (Fig. 1, Kurve II).

2. Entsprechend der obigen Voraussage b) ist dieses Spektrum unbedeutend gegen Ultraviolett verschoben und die entsprechenden Maxima und Minima sind bei dem Crocetin etwas verzerrt und verwaschen, entsprechend der leichten Deformierbarkeit der Kette.

3. Crocetin gibt mit SO_3, $SnCl_4$, $SbCl_3$ und anderen ähnliche halochrome Verbindungen wie Naphthacen, charakterisiert durch zwei scharfe Absorptionsbanden im Rot bei etwa 570 und 620, mit ähnlichen Extinktionswerten.

4. Crocetin ist noch bedeutend lichtempfindlicher als Naphthacen.

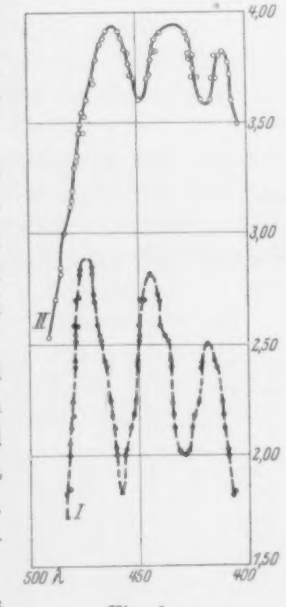
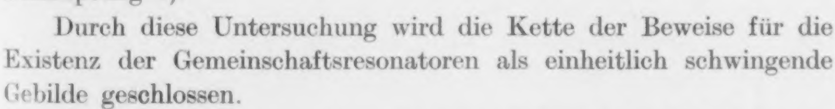


Fig. 1.

5. Wie P. Karrer zeigte[1]), bewirkt das Verschwinden einer einzigen Doppelbindung das Verschwinden des charakteristischen Spektrums, entsprechend der Behauptung e).



Durch diese Untersuchung wird die Kette der Beweise für die Existenz der Gemeinschaftsresonatoren als einheitlich schwingende Gebilde geschlossen.

Es gelingt zum ersten Male die genaue Anzahl der Elektronen in einem Resonator festzustellen und deren geometrische Anordnung zu bestimmen.

1) Loc. cit., S. 524 bis 525.

Es ist dabei charakteristisch für den Wert der Methode, dass aus dem Verhalten einer mehrkernigen aromatischen Verbindung das Verhalten einer linearen Verbindung der Fettreihe so genau vorausgesehen werden konnte, was unseres Wissens auch zum ersten Male geschieht.

Experimenteller Teil.

Das für diese Untersuchung verwendete Crocetin verdanken wir der Güte des Herrn Prof. P. Karrer (Zürich), dem wir auch hier unseren ergebensten Dank aussprechen möchten.

Die Untersuchung erwies sich als äusserst schwierig wegen der ungewöhnlichen Empfindlichkeit des Crocetins für Licht kürzerer Wellenlänge: In Quarzküvetten bewirkt das Licht des kondensierten Wolframfunkens innerhalb $^1/_2$ bis 1 Minute die fast vollständige Zersetzung einer 10^{-4} norm. Lösung bei 2·5 mm Schichtdicke.

Dies erklärt den Unterschied zwischen unseren Messungen und denen des Herrn Svend Schou in Zürich[1]). Die dort angegebene Extinktionskurve entspricht nicht dem Crocetin, sondern Zersetzungsprodukten desselben.

Bei unseren Messungen verfuhren wir folgendermassen. Wir verwendeten die schon früher[2]) besprochene Messvorrichtung für das Sichtbare von Zeiss. Die Lösungen in den Scheibeschen Küvetten wurden nur während der Dauer der Beobachtung belichtet, und da sie zusehends verblassten (besonders bei kleinen Schichtdicken), wurde für jede Schichtdicke eine grosse Anzahl von Beobachtungen schnell ausgeführt unter mehrmaligem Auswechseln der Lösung. Wir bekamen so Mittelwerte aus Hunderten von Messungen. Im allgemeinen betrugen die Abweichungen vom Mittelwert nie mehr als 4 %, so dass nicht nur die Lage der Banden, sondern auch die Höhe der Extinktion ziemlich sicher gemessen werden konnte.

Da diese Messungen an der analysenreinen Substanz, die uns Herr Prof. Karrer sandte, ausgeführt worden sind, so ist die von uns bestimmte Extinktionskurve allein in Betracht zu ziehen unter Ausschluss der des Herrn Dr. Schou, die offenbar unbekannten Zersetzungsprodukten des Crocetins entspricht.

Was das ultraviolette Spektrum des Crocetins betrifft, erhielten wir aus obigen Gründen noch keine zuverlässigen Messungsangaben

---

[1]) P. Karrer und H. Solomon, loc. cit., S. 516. [2]) Z. physikal. Ch. (B) 5, 184 bis 185. 1929.

und konnten die Arbeit nicht fortsetzen wegen Mangel an Material. Mit Erlaubnis des Herrn Prof. Karrer werden wir grössere Mengen Crocetin herstellen, um auch im Ultraviolett den Vergleich der Spektra zu vervollständigen, und um den Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur zu bestimmen. Das gleiche gilt für Bixin[1]), Carotin und Phyloxanthin, worüber wir zur Zeit berichten werden.

Noch schwieriger gestalteten sich die Verhältnisse bei den halochromen Komplexverbindungen des Crocetins mit SO_3, $SnCl_4$, $SbCl_3$ usw. Die äusserste Empfindlichkeit der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur lässt die Färbungen nur vorübergehend erscheinen, indem diese sich chamäleonartig verwandeln, um schliesslich zu verschwinden. Nur mit $SbCl_3$ sind die Färbungen unter einfacheren Verhältnissen beständig, aber leider noch nicht genug, um eine sichere Extinktionsmessung wie beim Naphthacen einwandfrei zu erlauben. Es wurde aber subjektiv festgestellt, dass in allen Fällen zuerst das auch für Naphthacen charakteristische Bandenpaar 6700, 6200 Å in ungefähr derselben Lage wie bei diesem Kohlenwasserstoff und ungefähr in derselben Grössenordnung der Extinktion auch beim Crocetin auftreten.

Zusammenfassung.

Die Struktur, die Anzahl und die geometrische Anordnung der Elektronen in dem Gemeinschaftsresonator der Naphthacenkonstellation wurden wie folgt bewiesen:

Durch Zerschneiden und Aufstrecken des Naphthacenmoleküls wird ein linearer Resonator von eindeutiger Struktur gebildet, bei dem die Konjugation nur in einer einzigen Weise möglich ist. Dieser Struktur entspricht Karrers Crocetin. Der Vergleich der Voraussagen der Theorie mit den Messungsergebnissen ergab durchweg so gute Übereinstimmung, dass dadurch die Struktur des Resonators als ziemlich gesichert betrachtet werden kann.

Der Gemeinschaftsresonator besteht demzufolge aus 18 identischen zusammengekoppelten, dreielektronischen Komponenten.

[1]) Wovon uns Herr Prof. Karrer ebenfalls eine kleine Menge für Vorversuche gütigst zur Verfügung stellte.

Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Verbindungen. V.

Faktoren, die die Verschmierung der charakteristischen Absorptionsbanden eines Gemeinschaftsresonators verursachen.

Von

Dan Rădulescu und A. Georgescu.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 30.)

Der Mechanismus der Wirkung zweier Faktoren, die die Verzerrung des Bandenspektrums einer Grundsubstanz bewirken, wird experimentell für folgende zwei Faktoren bewiesen: Änderung der Polarität des Substituenten und Änderung der sterischen Konfiguration durch Molekularzusammenstösse.

1.

In der zweiten dieser Mitteilungen[1]) wurde bewiesen, dass beim unmittelbaren Aufpfropfen eines Substituenten auf das den Resonator tragende Atomgerüst nur eine Verschiebung des Spektrums parallel mit sich selbst stattfindet, und dass diese Verschiebung um so grösser ausfällt, je ausgeprägter die (experimentell gemessene) Polarität des Substituenten wird.

Es wurde gezeigt, dass bei genügend starker Polarität diese Verschiebung gewaltige Werte, bis zu mehreren Tausenden Å-Einheiten erreichen kann.

Die Änderung dieser Polarität wurde in einfachen übersichtlichen Fällen studiert, indem man in dem Carbindogenid I den Substituenten X systematisch verändert, so dass seine Polarität immer negativer wurde und dadurch andererseits die Polarität des C-Atoms 4 immer positiver ausfiel. In der Reihenfolge $X = (NH_3)^+$, H, OH_3, OCH_3, OH, NH_2, $N(CH_3)_2$, ONa verschob sich das Spektrum bei einfacher Parasubstitution ohne wesentliche Verzerrung parallel mit sich selbst, immer mehr nach Rot, wie aus den dort[2]) gegebenen Kurven 1 bis 7 zu ersehen ist.

2.

Nun erlaubt uns dieser gut studierte Fall, wo die Verhältnisse so klar und übersichtlich liegen und wo der Einfluss der zwei Haupt-

---

[1]) Dan Rădulescu und A. Georgescu, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 177 bis 198. 1929. [2]) Loc. cit., S. 194 bis 195.

faktoren (Polarität und Struktur des Resonators) gut bekannt und definiert sind, tiefer in das Studium des Einflusses anderer auf das Spektrum wirkender Faktoren einzudringen.

Es ist wiederholt beobachtet worden, dass die charakteristischen, verhältnismässig schmalen Banden des Spektrums einer Grundverbindung durch das Eintreten gewisser Substituenten breiter und verwaschener werden, um schliesslich mehr oder weniger vollständig zusammenzufliessen zu einem breiten strukturlosen, flachen Band.

Die diese Verschmierung verursachenden Faktoren sind sehr verschiedenartig und es erübrigt sich, sie alle hier anzuführen, denn erstens sind die meisten noch als hypothetisch zu betrachten, und zweitens ist es bisher noch nicht gelungen die Wirkungen einzelner dieser hypothetischen Faktoren mehr oder weniger sauber auseinander zu sondern und jeden für sich in seiner Wirkungsweise zu studieren.

3. Verschmierung eines Spektrums durch die Änderung des chemischen Zustandes des Substituenten.

Nehmen wir als Beispiel das *p*-Oxycarbindogenid (II). Es ist nur eine schwache Säure, die gemäss dem Schema

(II) $\rightleftarrows$ (III) $\bar{O} + \overset{+}{H}$

dissoziiert.

Nun ist die Polarität des Sauerstoffs in (II) ganz verschieden von der des anionischen *O*-Atoms in (III), (II) und (III) sollen also ganz verschiedene Maxima aufweisen. Das Spektrum von (III) dürfte stark gegen Rot parallel mit sich selbst verschoben sein, wenn das *H*-Atom der Oxyhydrylgruppe dissoziiert. In einer verdünnten Lösung soll also die Substanz (II) zwei Maxima aufweisen: Eins im Ultraviolett und das zweite im sichtbaren Gebiet. Entsprechend der schwachen Dissoziation, darf das sichtbare Maximum nur wenig ausgeprägt sein. Nehmen wir dagegen eine ganz verdünnte Lösung von (II) in überschüssigem Natriumhydroxyd, dann befindet sich z. B. die ganze Sub-

stand als dissoziiertes Salz einer starken Base in der Lösung. Wir müssen dann ausschliesslich das Spektrum der anionischen Form (III) mit einem einzigen Maximum im Sichtbaren finden.

Das in einer Lösung der freien Säure (II) nur angedeutete sichtbare Maximum, das nach Obigem der Form (III) entspricht, darf

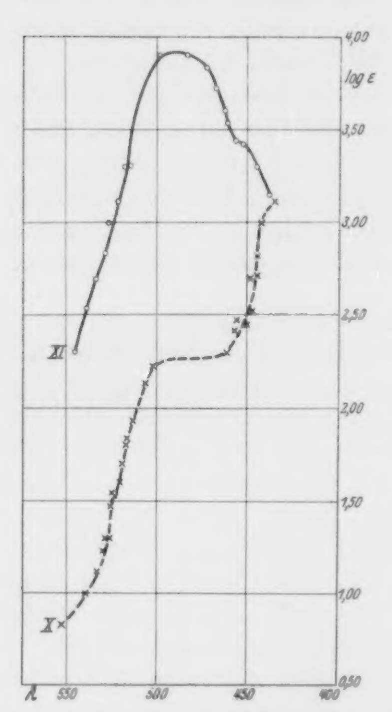


Fig. 1. *X p*-Oxybenzilidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10\,000}$ norm. *XI p*-Oxybenzilidencarbindogenid + 10 Äquiv. *Na*-Alkoholat, $^1/_{10\,000}$ norm. Das sichtbare Maximum von *XI* ist in *X* nur angedeutet.

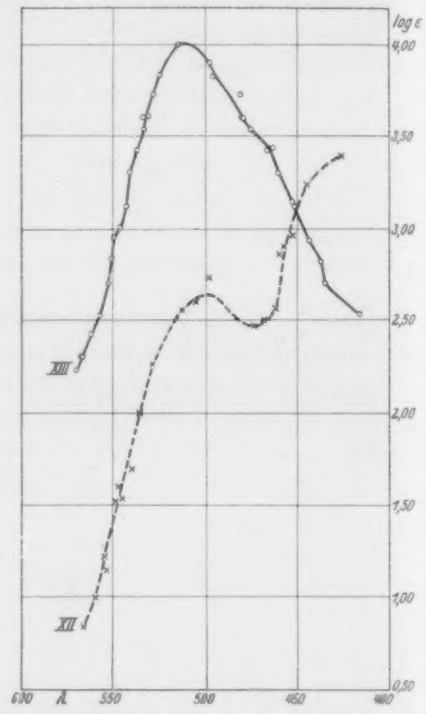


Fig. 2. *XII* Vanilidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10\,000}$ norm. *XIII* Vanilidencarbindogenid + 10 Äquiv. *Na*-Alkoholat. Das für *XII* nur angedeutete Maximum wird hier allein vorherrschend.

nun fast an genau derselben Stelle sich befinden, wo das entsprechende Maximum des Natriumsalzes steht.

Wie aus den beigegebenen Fig. 1, 2 und 3 zu ersehen ist, trifft diese einfache Voraussetzung genau zu. Dass der zur Verhütung der Hydrolyse (bzw. Alkoholyse) zugegebene Überschuss an Base keine bedeutende Rolle dabei spielt, wird wie folgt bewiesen.

Vom Standpunkt der Polarität ist die stark negativ polare anionische Form (III) der entsprechenden Dimethylaminoverbindung an die Seite zu stellen. Tatsächlich haben beide nahe gleich hohe und nahe gleichliegende Maxima der Extinktion. Nun erleidet das Spektrum der Dimethylaminoverbindung (IV) in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Alkoholat in entsprechender Verdünnung nur eine unbedeutende Änderung der Höhe der Extinktion, aber keine Verlagerung des Maximums, wie aus der Fig. 4 zur Genüge erhellt.

(IV)

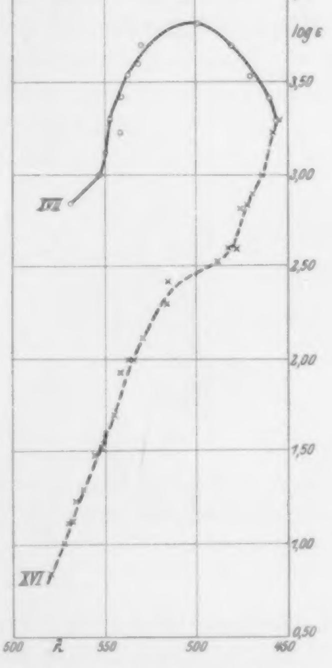


Fig. 3. *XVI* Protocatechylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10\,000}$ norm. *XVII* Protocatechylidencarbindogenid + 10 Äquiv. *Na*-Alkoholat.

4.

Von diesen Sonderbeispielen können wir ohne weiteres zur allgemeinen Behandlung komplizierterer Fälle übergehen.

Gegeben sei eine Grundverbindung mit charakteristischem Spektrum, das ein oder mehrere scharfe Maxima aufweist. Es seien unmittelbar auf das den Resonator tragende Atomgerüst ein oder mehrere Substituenten aufgepfropft.

Wenn diese Substituenten in Lösung zur chemischen Veränderung neigen, sei es durch elektrolytische Dissoziation wie oben, sei es durch Solvatation, d. h. durch labile Komplexbildung mit dem Lösungsmittel (Aminogruppe in H_2O z. B.), dann wird das Spektrum der Grundverbindung mehr oder weniger verschmiert.

Da jedem Zustand des Substituenten eine bestimmte Polarität entspricht und, wie wir gesehen haben, jedem Wert dieser Polarität eine besondere Lage des Maximums im Spektrum entspricht, dann

haben wir, wenn die verschiedenen möglichen Formen im Gleichgewicht und in messbarer Konzentration vorhanden sind, eine entsprechende Anzahl von verschiedenen Spektren, die übereinandergreifen und so zur gänzlichen Verschmierung des Spektrums führen können. Dabei darf selbstverständlich die Höhe der Extinktion im grossen und ganzen um so mehr zurückgehen, je mehr mögliche Zustände des Moleküls vorhanden sind.

Wir werden gleich in den folgenden Abschnitten überzeugende Beispiele dafür finden.

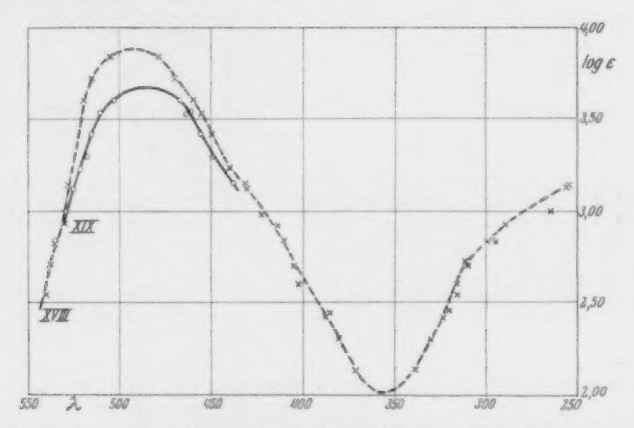


Fig. 4. Einfluss der zugesetzten Menge Alkoholat. *XIX* Dimethylaminobenzylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^{1}/_{10\,000}$ norm. *XXII* Dimethylaminobenzylidencarbindogenid + 10 Äquiv. *Na*-Alkoholat. Der Einfluss des Zusatzes ist für die Lage des Maximums belanglos.

5. Sterische Änderung des Moleküls durch Molekularzusammenstösse als Faktor der spektralen Verschmierung.

Beim Vergleich der Formel (I) und (V) einer ortho- und para-Verbindung der Carbindogenidreihe nehmen wir sogleich wahr, dass in der ortho-Verbindung der aktive polare Substituent sterisch in der Nähe des eigentlichen Resonators liegt, was nicht ohne Einfluss auf die Schwingungen desselben bleiben kann. Je ausgesprochener polar der Substituent ist, desto ausgeprägter ist diese Einwirkung.

Da nun jedem ortho-Substituent hier eine grosse Mannigfaltigkeit der möglichen Lagen im Raum um den Resonator herum entspricht [denn der Benzolkern kann bekanntlich zwischen den beiden extremen Formen (V a) und (V b) rotieren und gleichzeitig gegen die Rotationsachse xy sich mehr oder weniger neigen], so entspricht dieser Mannig-

faltigkeit von Molekülabarten eine entsprechende Mannigfaltigkeit von verschiedenen Spektren, die nur diesen sterischen Variationen zuzuschreiben sind.

Es folgt daraus notwendigerweise, dass im Gegensatz zu der para-Substitution die ortho-Substitution hier zu einer stark ausgesprochenen Abflachung und Verschmierung des charakteristischen Spektrums führen muss, und dass die Grösse der Verschmierung mit der Grösse der Polarität wachsen muss. Dabei dürften die ausgezeichneten Zustände (Va) und (Vb) in dem Gemisch intermediärer Formen vorherrschen und im allgemeinen zwei verschieden gelagerte mehr oder weniger gut ausgeprägte Maxima hervortreten lassen.

(I)

Die beigegebenen Fig. 5, 6, 7 und 8 veranschaulichen auf das deutlichste diesen von der Theorie geforderten Einfluss. Bei einfacheren, nicht allzu stark polaren Substituenten lassen sich die zwei von der Theorie geforderten Maxima deutlich sehen.

6.

Nun lässt obige Feststellung der Existenz rein mechanischer Verzerrungsfaktoren der Spektra eine Wiederholung gewisser, schon mehrfach geäusserter theoretischer Betrachtungen als berechtigt erscheinen.

Es besteht in obigen Fällen kaum ein Zweifel mehr, dass die in den obigen Fig. 5, 6 und 7 ersichtliche Verschmierung der Spektra der Rotation der einen Hälfte des Moleküls (d. h. des Benzolkerns) gegen die andere Hälfte und der Neigung der beiden Hälften gegen-

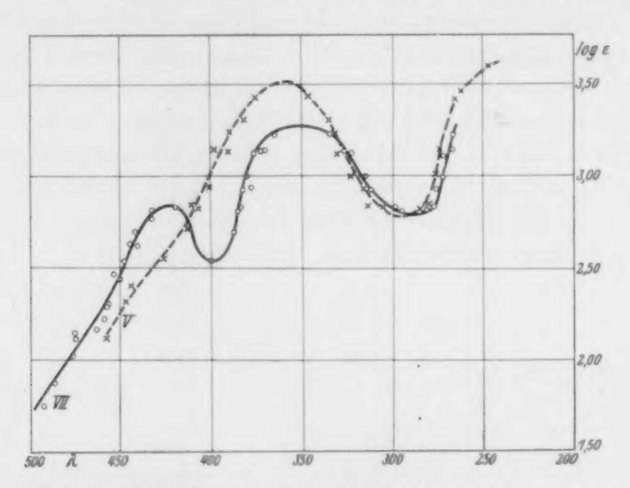


Fig. 5. *V* *p*-Tolylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10000}$ norm., Methyl in *p*-Lösung. *VII* *o*-Tolylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10000}$ norm. Methyl in *p*-Lösung. Zwei Maxima, entsprechend den extremen Lagen (Va) und (Vb).

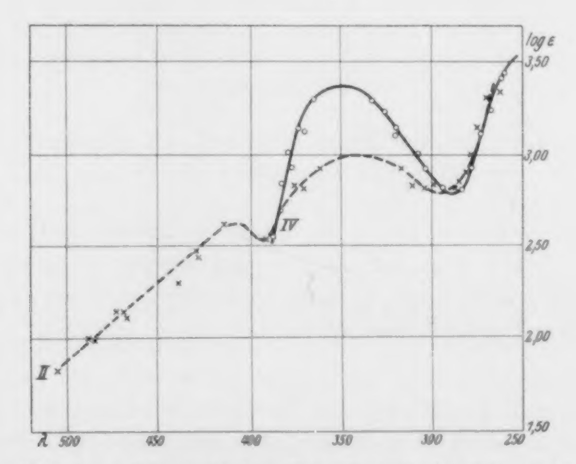


Fig. 6. *IV* *p*-Chlorbenzylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10000}$ norm. Ein Maximum. *II* *o*-Chlorbenzylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10000}$ norm. Zwei Maxima, entsprechend Formel (Va) und (Vb).

einander zuzuschreiben ist. Ebenso zweifellos ist es aber, dass diese verschiedenen Zustände der Molekel von den thermischen Bewegungen, den Molekularzusammenstössen, verursacht werden. Nun erleiden durchweg alle Molekeln in Lösung derartige Zusammenstösse und werden fortwährend mehr oder weniger deformiert. Dabei entsprechen diesen Verzerrungszuständen des Moleküls verschiedene innere Spannungen und infolgedessen auch entsprechende Änderungen der Eigenfrequenz.

Es folgt unmittelbar, dass das dem gasförmigen verdünnten Zustand entsprechende Spektrum schon mit dem Anwachsen der Dichte, noch bedeutend mehr aber im flüssigen Zustand und in Lösung das

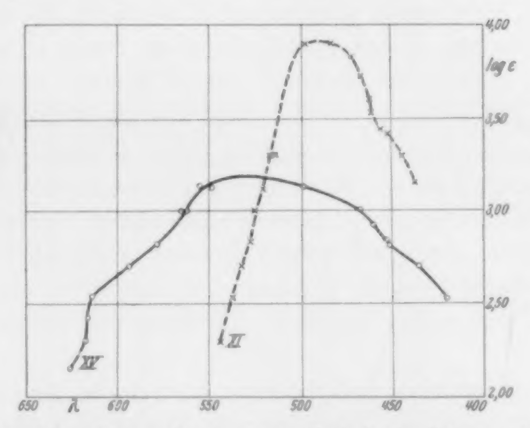


Fig. 7. *XI* *p*-Oxybenzylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10\,000}$ norm. + 10 Äquiv. *Na*-Alkoholat. *XV* Resorciliden-(*o*-*p*-dioxy)-carbindogenid unter denselben Bedingungen. Fast vollständige Verschmierung des Spektrums.

charakteristische ursprüngliche *Linienspektrum* der Substanz durch immer wachsende Verzerrung der Moleküle immer mehr verschmiert wird. Es ist einleuchtend, dass *diese Verzerrung um so grösser sein darf, je kleiner die Masse des Gesamtresonators und je deformierbarer das den Resonator tragende Molekulargebilde ist.*

Es genügt, an einige Beispiele zu erinnern: Schon die so einfachen Äthylen- und Acetylenmoleküle weisen im verdünnten Gaszustand die für ihren Gemeinschaftsresonator charakteristischen feinen Absorptionsbanden auf. Bei diesen Verbindungen von kleiner Molekularmasse genügt aber der Eintritt eines einzigen, wenig polaren

Substituenten, z. B. einer Alkylgruppe, um die charakteristischen Einzelheiten des Spektrums der Grundsubstanz schon im verdünnten Gaszustand zum Verschwinden zu bringen; denn die ungeordneten Schwingungen der Substituenten nach jedem Molekularzusammenstoss besitzen schon genug Energie, um den Resonator dauernd zu deformieren[1]).

Natürlich sind die charakteristischen Spektra des Äthylens und des Acetylens selbst in Lösungen kaum mehr zu erkennen.

Schon mit dem Benzolkern ändert sich aber die Sachlage. Hier weist das den Gemeinschaftsresonator tragende Atomgerüst eine grössere Masse und eine grössere Starrheit auf. Das charakteristische Spektrum im verdünnten Gaszustand wird durch die obigen, wenig polaren Substituenten nur verhältnismässig wenig mehr beeinflusst und sogar in verdünnten Lösungen behält dasselbe seine Hauptzüge.

Im allgemeinen kann man schon an der Hand des heute zur Verfügung stehenden Tatsachenmaterials sicher behaupten, dass, je zusammengedrängter die den Resonator tragenden Atome, und je rigider das Molekulargebilde ist, je grösser seine Masse, desto weniger das charakteristische, dem gasförmigen Zustand entsprechende Spektrum der Grundsubstanz durch unpolare Lösungsmittel, durch Wärmebewegungen und durch unpolare Substituenten deformiert werden dürfte.

Als hierzu gehöriges Beispiel kann auch der in der vorangehenden Mitteilung besprochene Vergleich des Crocetins und Naphthacenspektrums dienen.

7. Vergleich zwischen der Polarität des Chlors und des *C*-Atoms in der Methylgruppe.

Chlor und Methylkohlenstoff sind bekanntlich schwach polare negative Substituenten. Auf optischem und chemischem Wege lässt sich ein Vergleich der Grösse der Polarität beider Atome in sehr vielen Fällen übereinstimmend und einwandfrei durchführen. Es sei hier ein hierzu gehöriger Versuch aus besonderen Gründen erwähnt:

Wie aus der Fig. 9 und 10 ersichtlich, erweist sich auf optischem Wege das Chloratom in aromatischen Verbindungen weniger nega-

---

[1]) Siehe J. Starck, W. Steubing, C. J. Euklaar und Lipp, Jb. Rad. **10**, 139. 1913 und folgende.

tiv polar als die Methylgruppe. Der optische Befund lässt sich auch auf chemischem Wege kontrollieren:

Auf Veranlassung des einen von uns zeigten M. V. Ionescu und A. Georgescu[1]), dass alle drei Chlorderivate des Carbidogenids schon

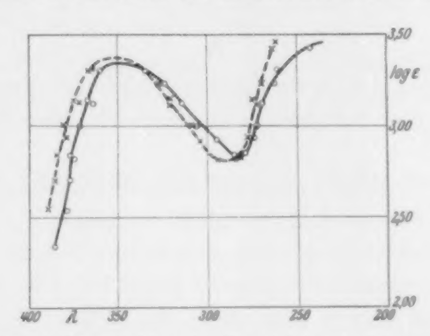


Fig. 8. Grösse der Polarität des Chlors im Vergleich mit Wasserstoff. *I* Benzylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10000}$ norm. *IV* *p*-Chlorbenzyliden unter denselben Bedingungen. Polaritätsunterschied minimal.

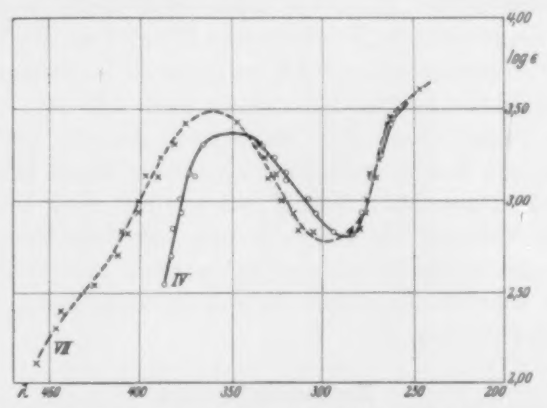


Fig. 9. *IV* *p*-Chlorbenzylidencarbindogenid. *VIII* *p*-Methylbenzylidencarbindogenid, alkoholische Lösung, $^1/_{10\,000}$ norm. Methylkohlenstoff erweist sich bei weitem negativer polar als *Cl* (siehe auch Fig. 6).

mit dem schwächsten Polaritätsreagens der Skala[2]), mit Malonester, noch leichter und vollständiger reagieren als die entsprechenden Methylderivate.

---

[1]) M. V. Ionescu und A. Georgescu, Bl. Soc. chim. France [4] **45**, 428. 1929.
[2]) Siehe D. Radulescu und A. Georgescu, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 193. 1929.

Dieses Ergebnis steht übrigens im besten Einklang mit allen übrigen chemischen und physikalischen Befunden: So z. B. mit dem Orientierungsvermögen im Benzolkern, mit der Grösse des bathochromen Einflusses in den verschiedensten Farbstoffklassen usw.

8.

Nun ist dieses an sich wenig Neues bietende Ergebnis nur darum andeutungsweise hier mitgeteilt, um folgende interessante Frage aufzustellen:

Welcher physikalische Sinn ist dem hier und anderswo in diesem Sinne benutzten Ausdruck „Polarität" zuzulegen?

Es ist einleuchtend, dass es sich hier nicht mehr um eine dem Dipolmoment entsprechende Grösse handelt. Die Messungen dieser Grösse sagen uns nichts aus über die Grösse der hier benutzten Polarität.

Sucht man den Inhalt dieses Begriffs scharf festzustellen, so kommt man, wie der eine von uns in einer späteren Notiz zeigen wird, zu der unabwendbaren Folgerung, dass die Polarität in dem hier angewandten Sinne nur als „Elektronendruck" an der Verbindungsstelle zweier Atome aufzufassen ist, und dass die induzierende Polarität eines Substituenten in dem Benzolkern, z. B. von dem Sinn und der Grösse der Verschiebung der Elektronen, die die Verbindung des Benzolkerns mit dem betreffenden „polaren" Atom bewerkstelligen, bedingt wird. Dass dieser Begriff nun nur mit einer Gleichgewichtsruhelage der Valenzelektronen in Atome und Moleküle gut vereinbar erscheint, möge vorläufig nur erwähnt werden. Als Arbeitshypothese erweist sich aber die Annahme eines „Elektronendruckes" besonders bequem und fruchtbar.

Zusammenfassung.

Es wurde an Hand geeigneter Beispiele der Mechanismus der Verzerrung eines Grundspektrums durch Substitution in folgenden Fällen bewiesen.

a) Der Substituent ist chemisch veränderlich. Dieser Veränderlichkeit entspricht eine Änderung der Polarität und jedem Polaritätswert eine besondere Lage der Maxima der Extinktion. Befinden sich mehrere solche Formen in Lösung im Gleichgewicht, so überlagern sich die entsprechenden Spektra und können in gewissen Fällen eine Änderung der Struktur des Resonators selbst vortäuschen.

b) Das Molekül selbst wird durch Molekularzusammenstösse in bestimmter Weise deformiert. Die Natur der Deformation kann in bestimmten Fällen ziemlich genau festgestellt werden.

Beim Vergleich der Polarität von Chlor und Methylkohlenstoff wurde letzterer negativer polar als Chlor gefunden. Die induzierende optisch und chemisch nachweisbare „Polaritätswirkung" hat mit dem Dipolmoment nichts zu tun und beide Begriffe sollten nicht verwechselt werden.

Clausenburg, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Verbindungen. VI.

Über die chromophoren Eigenschaften der Nitrogruppe und die Struktur ihres Resonators.

Von

Dan Rădulescu und **Vasile Alexa.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 30.)

Es wird gezeigt, dass die Nitrogruppe in mindestens zwei elektromeren Formen auftreten kann: Eine, bei der das *N*-Atom polar positiv ist und innerhalb 2500 Å nur unbedeutende Absorption aufweist; eine andere, bei der das *N*-Atom polar negativ ist und eine ausgeprägte Absorption bis weit ins sichtbare Gebiet aufweist.

Es wird an einem geeigneten Beispiel bewiesen, dass die Farbe der Nitrophenole nicht auf einer chinoiden Umlagerung beruht, sondern dem Auftreten des farbigen Elektromeren zuzuschreiben sei.

1. Vorangehende Mitteilungen liessen wieder erkennen, dass in der klassischen Theorie der Chromophore ein vom Standpunkt der Elektronentheorie der Lichtabsorption[1]) richtiger Kern steckt. Es erweist sich nämlich, dass die Absorption einer Konstellation von zusammengekoppelten Elektronen zuzuschreiben ist, deren geometrische Anordnung den Strichbildern der klassischen Chemie im grossen und ganzen sehr häufig entspricht.

Da drängt sich sofort die Frage auf, ob nicht auch die einfachen Chromophore „Gemeinschaftsresonatoren" von einfacher Struktur darstellen. Und diese Frage dürfte unseres Erachtens auf Grund folgender Überlegungen schon jetzt bejaht werden.

[1]) Die soeben erschienenen Arbeiten von J. Eisenbrand und v. Halban über die Lichtabsorption der Nitrophenole (Z. physikal. Ch. (A) **146**, 31, 101, 111. 1930) veranlasst uns, zur Sicherung unserer weiteren Studien auf diesem Gebiet unsere diesbezüglichen theoretischen Ansichten und Versuchsergebnisse über die Bedingungen der Lichtabsorption der Nitrogruppe in den organischen Verbindungen in knappster Form als Auszug zur Veröffentlichung zu bringen. Ausser den Arbeitshypothesen und Richtlinien unserer Versuche sind von den gewonnenen Ergebnissen nur die zur Beweisführung absolut notwendigen Angaben mitgeteilt worden. Dies ist um so berechtigter, als die schönen und präzisen Resultate dieser Forscher mit unseren Annahmen im besten Einklang sind. Sie sind ausserdem in denkbar bestem Einklang mit den Ergebnissen unserer Messungen über die Nitroaniline. Die ausführliche Wiedergabe des umfangreichen Beobachtungsmaterials wird nach erneuter Sichtung und Kontrolle am angeführten Orte erscheinen.

2. KAUFFMANN ist der erste gewesen, der einen wesentlichen Unterschied bei den organischen Chromophoren hervorhob[1]). Es gibt nämlich Chromophore, die, um ein im Sichtbaren absorbierendes System zu erzeugen, erst in einer gewissen Anzahl und in einer bestimmten Anordnung — in einer sogenannten Chromophorenkonstellation — auftreten sollen. So die Äthylen-, Imino- und Carbonylgruppe. KAUFFMANN nennt diese Gruppen „unselbständige" Chromophore.

Dagegen gibt es bekanntlich chromophore Gruppen, die, ein einziges Mal im Molekül auftretend, schon eine Absorption im Sichtbaren hervorzurufen imstande sind, wie z. B. die Azo- und Nitrosogruppe. KAUFFMANN nennt sie, im Gegensatz zu den ersteren, „selbständige" Chromophore.

Nun sind, was den Einfluss der Polarität betrifft, die die Absorption bedingenden Resonanzphänomene bei diesen einfachen zweiatomigen Resonatoren weitgehend ähnlich denen, die wir bei den komplizierten Gemeinschaftsresonatoren kennengelernt haben. Nur kehrt hier der Einfluss der Polarität sein Vorzeichen um; sonst wird bekanntlich das einem selbständigen Resonator entsprechende Absorptionsspektrum von der Polarität eines unmittelbar aufgepfropften Substituenten in derselben Weise und in derselben Reihenfolge der Abstufung beeinflusst wie die komplizierten Gemeinschaftsresonatoren. Dies lässt sich übrigens an der Hand geeigneter Beispiele auch für diese Chromophore ebenso eindeutig beweisen wie für die ersteren.

Schon aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial kann man aber ohne weiteres als sicher gelten lassen, dass auch bei den einfachen, zweiatomigen „selbständigen" Chromophoren polyelektronische schwingende Systeme als Absorptionsresonatoren fungieren.

3. Unter den bekannten Chromophoren zeigt nun die Nitrogruppe ein eigenartiges Verhalten und nimmt dadurch eine Sonderstellung ein:

In gewissen Fällen sind ihre chromophoren Eigenschaften praktisch Null. So sind z. B. die Mono-, Di- und Polynitroverbindungen des Benzols und seiner Homologen nicht nur praktisch farblos, sondern zeigen in dipolfreien Lösungsmitteln nur eine ganz zu vernachlässigende Absorption bis weit ins Ultraviolett unterhalb 2500 Å. Als Sonderbeispiel mögen die in der Fig. 1 dargestellten Extinktionskurven aufgeführt werden. Man sieht einerseits die Extinktionskurve der Grund-

[1]) H. KAUFFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2341. 1907.

substanz der in den vorigen Mitteilungen studierten Verbindungen und andererseits die eines entsprechenden Nitroderivats. Man sieht, dass bis weit gegen 2500 Å der Einfluss der Nitrogruppe ganz unbedeutend ausfällt. Tatsächlich erscheinen auch bei subjektiver Betrachtung im festen Zustand beide Stoffe als gleich wenig gefärbt.

Ebenfalls ohne jede Chromophoreneigenschaft erscheint die Nitrogruppe in den einfachen aliphatischen Nitroverbindungen.

Dagegen verursacht dieselbe Gruppe tiefe Farbigkeit bei einer grossen Anzahl der verschiedenartigsten Substanzen. So in Stickstoffdioxyd selbst, in den halochromen Komplexverbindungen der aliphatischen und aromatischen Polynitroderivate und vor allem in den Nitroanilinen und Nitrophenolen.

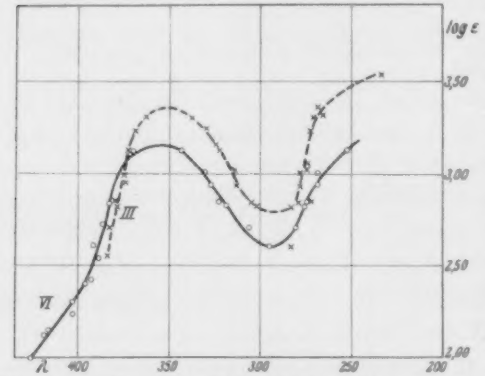


Fig. 1. Zur Frage der Polarität der Nitrogruppe. *III* Grundsubstanz: Benzylidenindogenid in Eisessig, 10^{-4} norm. Lösung. *VI* Nitroverbindung: *p*-Nitrobenzylidenindogenid in Eisessig, 10^{-4} norm. Lösung.

Um die auffällige Farbe der letzten Klasse von Verbindungen zu erklären, nahm Hantzsch[1]) an, dass bei diesen Stoffen die Farbe als Folge einer chinoiden Umlagerung im Sinne der Formel (I) und (II) zu deuten sei, und es gelang ihm sogar, zwei Äther vom Typus (III) und (IV) zu erhalten. Diese Annahme diente dann zur Deutung und Erklärung eines gewaltigen Tatsachenmaterials.

(I) OH–C(=CH–CH=)C–N(=O)=O (HC=CH / HC=CH Ring, C–OH oben, C–NO_2 unten) ⇄ O=C(–CH=CH–)=C=N(–OH)=O (II)

OH
|
C
HC // \ CH
|| ||
HC \ // CH
C
|
N=O
||
O

⇄

O
||
C
HC / \ CH
|| ||
HC \ / CH
C
||
HO–N=O

---

[1]) Hantzsch und Gorke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1074, 1084. 1906.

(III) OCH_3, H, H, H, H, $N{=O \atop =O}$ → O, C, HC, CH, HC, CH, C, $H_3C—O—N=O$ (IV)

Diese Deutung stiess nun aber nicht nur auf schier unüberwindliche Schwierigkeiten bei der Erklärung der Farbe der Metanitrophenole und -aniline, sondern liess unberücksichtigt einerseits die chromophoren Eigenschaften des freien NO_2 selbst und der unzähligen halochromen Komplexverbindungen der Polynitrokörper, deren spektrale Zusammengehörigkeit in manchen Fällen keinen Zweifel mehr lässt. Trotzdem blieb, einerseits dank der bedeutenden Persönlichkeit ihres Urhebers, andererseits wegen Mangel einer anderen befriedigenden Theorie, die von Hantzsch seinerzeit befürwortete Deutung bis in die neueste Zeit bestehen[1]). Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass ein direkter Beweis ihrer Unzulänglichkeit unseres Wissens noch nicht erbracht worden ist.

4. Der einzige bündige Beweis in dieser Hinsicht konnte nur dadurch erbracht werden, wenn es gelänge zu beweisen, dass in den farbigen Phenolsalzen das Metallatom nicht an der Nitrogruppe, sondern am Phenoloxyhydryl haftet.

Um dies sicher und leicht erreichen zu können, müssten erstens Nitro- und Oxyhydrylgruppe im Molekül sterisch möglichst entfernt sein, und zweitens die Salzbildung am Oxyhydryl spezielle, den normalen Salzen fehlende Merkmale aufweisen.

Als ziemlich geeignetes Versuchsobjekt dazu wählten wir zuerst das 6-Nitro-1,4-dioxyphthalazin (VI). Während die Grundsubstanz, 1,4-Dioxyphthalazin (V), farblos ist und nur im Ultraviolett absorbiert, sind die Nitroverbindung (VI) und noch mehr ihre Salze tief orangerot gefärbt und weisen alle charakteristische Merkmale der farbigen Nitrophenole auf.

Den Grund dieser Auswahl ersieht man sofort, wenn man die Formel (VI) betrachtet: Erstens befinden sich Nitro- und Oxyhydrylgruppe in zwei verschiedenen Benzolkernen und möglichst sterisch

[1]) Obgleich Hantzsch selbst sie teilweise fallen liess (siehe schon Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, **331**, **349**. 1907).

entfernt; zweitens erlangen darin die sauren Oxyhydrylgruppen dank der Nähe der Iminogruppe neue charakteristische Merkmale: sie werden befähigt, innere Komplexsalze vom Typus (VII) zu bilden.

Die Existenz dieser Verbindungen lässt sich nicht nur analytisch-chemisch durch die Bestimmung der Koordinationszahl, sondern auch und viel sicherer auf optischem Wege wie folgt bestimmen: In verdünnter, wasserfreier Pyridinlösung weisen die Salze des *Ni*, *Co*, *Cu* usw. mit „normalen", farblosen Anionen in dem Gebiet, wo die Absorption des Anions Null ist, ein Absorptionsspektrum auf, das vom Anion unabhängig ist und dem Kation $Me\text{-}Py_6$ entspricht. Absorbiert das Anion selbst in diesem Gebiet, dann ergibt sich die Extinktionskurve der Lösung a d d i t i v aus den Extinktionen beider Ionenarten. Anders aber, wenn Anion und Kation miteinander stark innerkomplex gebunden sind [z. B. entsprechend (VII)], dann ist in verdünnter absoluter Pyridinlösung das Spektrum ganz verschieden von dem einer äquivalenten Lösung mit „normalem" Anion

(V)

(VI)

(VII)

Als Beispiel seien in der Fig. 2 die Extinktionskurven der 10^{-3}-Lösungen der *Cu*-, *Ni*- und *Co*-Salze des 1,4-Dioxyphthalazins (VII) in absoluter Pyridinlösung im Gebiet, wo die Salze der Grundsubstanz keine Absorption aufweisen, wiedergegeben. Wie man sieht, ist die dem $CuPy_6$-Ion entsprechende Absorption von der des *Cu*-Dioxyphthalazinsalzes ganz verschieden. Die Absorption der $NiPy_6$- und $CoPy_6$-Ionen in diesem Gebiet ist so schwach, dass sie in den Kurven keinen Ausdruck findet, dagegen ist die Absorption der innerkomplexen Salze stark ausgeprägt. Diesen Befunden entspricht die analytisch feststellbare Verminderung der Koordinationszahl bei den festen, durch Verdunsten der Lösung erhaltenen *Py*-Komplexsalzen (siehe weiter unten die Tabelle 2 im experimentellen Teil).

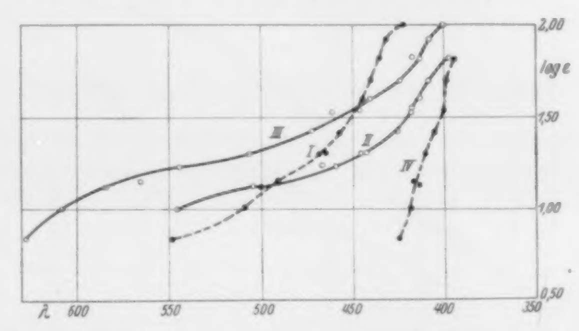


Fig. 2. *I* $CuCl_2$ und $CuSO_4$ in $^1/_{1000}$ norm. Pyridinlösung. *II* *Cu*-(1,4-dioxyphthalazin)$_2$ in $^1/_{1000}$ norm. Pyridinlösung. *III* *Co*-(1,4-dioxyphthalazin)$_2$ in $^1/_{1000}$ norm. Pyridinlösung. *IV* *Ni*-(1,4-dioxyphthalazin)$_2$ in $^1/_{1000}$ norm. Pyridinlösung. *Co*- und *Ni*-Salze normaler Säuren (Nitrat, Chlorid, Sulfat) weisen eine nur verschwindend kleine Absorption in diesem Gebiet auf.

Gehen wir nun zu den Salzen der Nitroderivate dieser Grundsubstanz über, so haben wir ein Mittel in der Hand, zwischen der normalen nichtchinoiden Formel (VIII) und der nitronisch-chinoiden (IX) von Hantzsch zu entscheiden

(VIII)

$$\left(\begin{matrix} OH \\ | \\ N \quad C \\ | \\ N \quad C \quad N\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \\ \| \\ O \end{matrix} \right)^{-2} (Me\overset{++}{Py_6}) \qquad \text{(IX)}$$

Nach der Formel (VIII) dürften wir dieselben Verhältnisse wie bei der nichtsubstituierten Grundsubstanz finden, nämlich: starke Vergrösserung der Absorption bei *Ni*- und *Co*-Salzen in absoluter

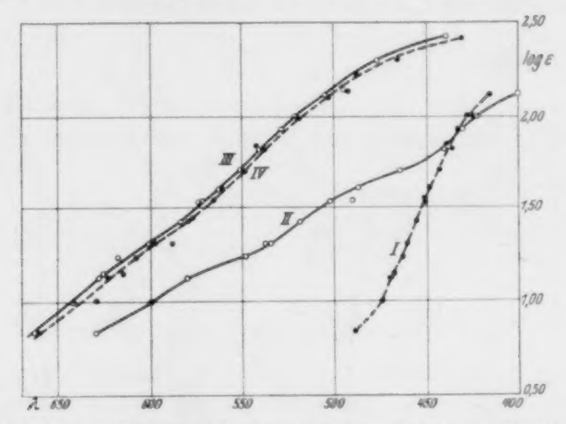


Fig. 3. Vergleich der Spektren der verschiedenen Salze des 6-Nitrophthalazins. *I* Spektrum des Anions in 10^{-3} norm. Pyridinlösung. *II* Kupfersalz, *III* *Co*-Salz, *IV* Nickelsalz. Die Absorption der normalen *Co*- und *Ni*-Salze in demselben Gebiet ist verschwindend klein.

Pyridinlösung, keine Additivität der Extinktionen von Anion und Kation, und schliesslich dieselbe Zusammensetzung der aus der Lösung erhaltenen *Py*-Komplexsalze.

Wie aus den Fig. 3 und 4 sofort ersichtlich, sind die Extinktionskurven der *Co*-, *Ni*- und *Cu*-Salze der Nitroverbindungen nicht entfernt additiv aus den Extinktionen der Komponenten zu berechnen.

Wären dagegen die Salze entsprechend (IX), also chinoid konstituiert, dann müssten sie sich wie „normale" Salze einer starken Säure verhalten und die Extinktionskurven müssten sich additiv aus denen der $MePy_6$ und der Anionen berechnen lassen, was wie ersichtlich, nicht entfernt zutrifft.

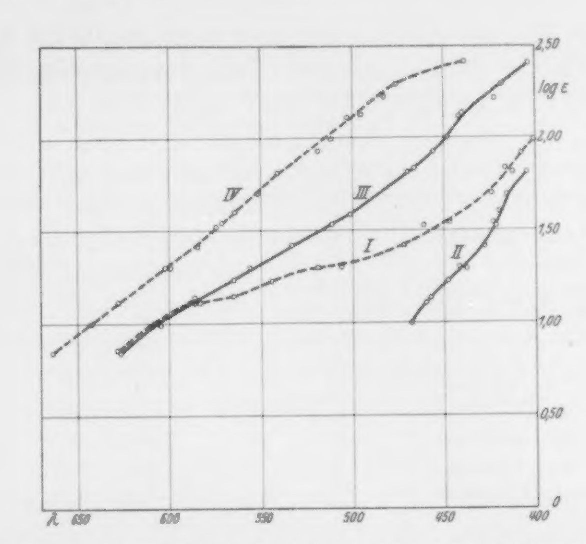


Fig. 4. **Kobaltsalze der verschiedenen Abkömmlinge des 1,4-Dioxyphthalazins in 10^{-3} norm. Pyridinlösung.** *I Co*-**Salz des Dioxyphthalazins.** *II Co*-**Salz der 5,6,7,8,-Tetrachlorverbindung.** *III Co*-**Salz der 5-Nitroverbindung.** *IV Co*-**Salz der 6-Nitroverbindung.**

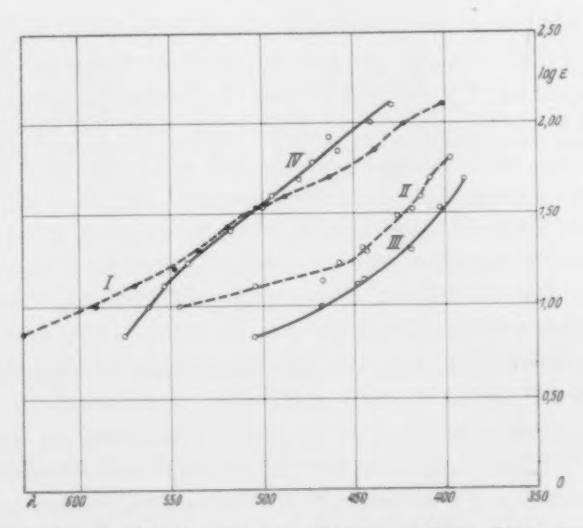


Fig. 5. **Vergleich der Kupfersalze der verschiedenen Abkömmlinge des 1,4-Dioxyphthalazins in 10^{-3} norm. Pyridinlösung.** *I* **6-Nitrodioxyphthalazin.** *II* **1,4-Dioxyphthalazin.** *III* **5,6,7,8-Tetrachlordioxyphthalazin.** *IV* **5-Nitrodioxyphthalazin.**

Tabelle 1. Zusammensetzung der festen *Me-Py*-Salze der verschiedenen Abkömmlinge des 1,4-Dioxyphthalazins.

Salz	*Cu* in Proz.		*Ni* in Proz.		*Co* in Proz.		*N* in Proz.		*Py*-M[olen] pro *Me*-A[tom]
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
Pyridin-Kupfersalze des									
a) 1, 4-Dioxyphthalazins	11·68	11·58	—	—	—	—	15·45	15·37	2 *Py*
b) 5-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazins	8·01	8·05	—	—	—	—	17·65	17·72	4 *Py*
c) 6-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazins	10·33	10·39	—	—	—	—	17·67	17·69	2 *Py*
d) 5, 6, 7, 8-Tetrachlorphthalazins	7·75	7·63	—	—	—	—	10·24	10·27	2 *Py*
Pyridin-Kobaltsalze des									
a) 1, 4-Dioxyphthalazins	—	—	—	—	10·94	10·76	15·58	15·57	2 *Py*
b) 5-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazins	—	—	—	—	9·37	9·26	17·80	17·81	2 *Py*
c) 6-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazins	—	—	—	—	9·37	9·33	17·80	17·92	2 *Py*
d) 5, 6, 7, 8-Tetrachlorphthalazins	—	—	—	—	7·23	7·27	10·30	10·20	2 *Py*
Pyridin-Nickelsalze des									
a) 1, 4-Dioxyphthalazins	—	—	8·42	8·76	—	—	16·07	16·10	4 *Py*
b) 5-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazins	—	—	7·46	7·56	—	—	17·79	17·84	4 *Py*
c) 6-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazins	—	—	9·33	9·32	—	—	17·80	17·81	2 *Py*
d) 5, 6, 7, 8-Tetrachlor-1, 4-Dioxyphthalazins	—	—	7·20	7·35	—	—	10·31	10·38	2 *Py*

Als Ergänzung und Kontrolle obiger optischen Ergebnisse möge die Tabelle 1 dienen, wo die auf chemischem Wege ermittelten Koordinationszahlen für Pyridin in festem Zustand angegeben werden. Die letzte Kolonne enthält die Anzahl *Py*-Mole pro Metallatom.

Es ergibt sich übereinstimmend auf optischem und chemischem Wege, dass in den farbigen Nitrosalzen das Metallatom sich nicht an der Nitrogruppe befindet, sondern am Oxyhydryl in normaler Weise haftet, woraus unmittelbar folgt, dass die Farbe nicht von einer durch Salzbildung erfolgten chinoiden Umlagerung bedingt sein kann.

5. Es seien noch folgende Beobachtungen hinzugefügt, die mit der obigen Folgerung im besten Einklang sind.

Es wurde bewiesen[1]), dass die starke Absorption der para-Chinone nicht der ketoiden, sondern der benzoiden Form mit stark polarem, ungesättigtem „aufgerichtetem" *O*-Atom zuzuschreiben ist. Die Annahme einer chinoiden nitronischen Umlagerung wie (II) zur Er-

[1]) Dan Radulescu und F. Barbulescu, Z. physikal. Ch. (B) 5, 168. 1929.

klärung der Farbe ist infolgedessen weder notwendig noch ausreichend. Sie ist aber auch in chemischer Hinsicht äusserst unwahrscheinlich.

Eine ketoide nitronische Form vom Typus (IX) entspricht notwendigerweise einer sehr starken Säure, wogegen alle Mononitrophenole sehr schwache Säuren sind. Die Dissoziationskonstanten der beiden 5- und 6-Nitrophthalazine sind nur wenig grösser wie die der nicht nitrierter Grundsubstanz, die ihrerseits sich als eine schwächere Säure als die Kohlensäure erweist.

Nach der Theorie der chinoiden Umlagerung entspricht das Auftreten der Farbigkeit der Bildung eines neuen, ganz anders gearteten Gemeinschaftsresonators (IX), was eine grosse Änderung des Spektrums der Grundsubstanz notwendig erwirken müsste.

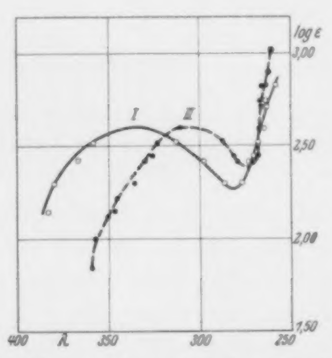


Fig. 6. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der wässerigen $^{1}/_{2000}$ norm. Lösungen von 5-Nitro-1,4-dioxyphthalazin (gelblich) (*I*) und 1,4-Dioxyphthalazin selbst (farblos).

Nach unserer Theorie einer „selbständigen" chromophoren NO_2-Gruppe, dürfte dagegen das Spektrum eines solchen Nitrophenols durch Überlagerung zweier Spektren entstehen: durch das Spektrum der farblosen Grundsubstanz (V), das in der Nitroverbindung nur ein wenig verzerrt und nach Rot verschoben sein dürfte, und als zweiter Komponente aus dem Spektrum der farbigen NO_2-Gruppe.

Da beide Spektren verschieden gelagerte Maxima aufweisen, so sind beide Komponenten ziemlich deutlich zu erkennen.

Dies trifft in der Tat zu, wie aus der Fig. 6 ersichtlich.

Es folgt ausserdem unmittelbar, dass, wenn obige Annahmen richtig sind, also wenn der ultraviolette Teil der Kurve der Grundsubstanz entspricht, und andererseits, wenn das farbige Elektromere der NO_2-Gruppe ein stark negativ polares N-Atom besitzt, dann

soll die Wirkung der farbigen NO_2-Gruppe auf dem Grundspektrum ziemlich genau der einer NH_2-Gruppe entsprechen.

Dies traf in allen untersuchten Fällen zu. Als Beispiel möge die Fig. 6 dienen, die die Extinktionskurve der 6-Amino- bzw. 6-Nitrodioxyphthalazinnatriumsalze darstellt.

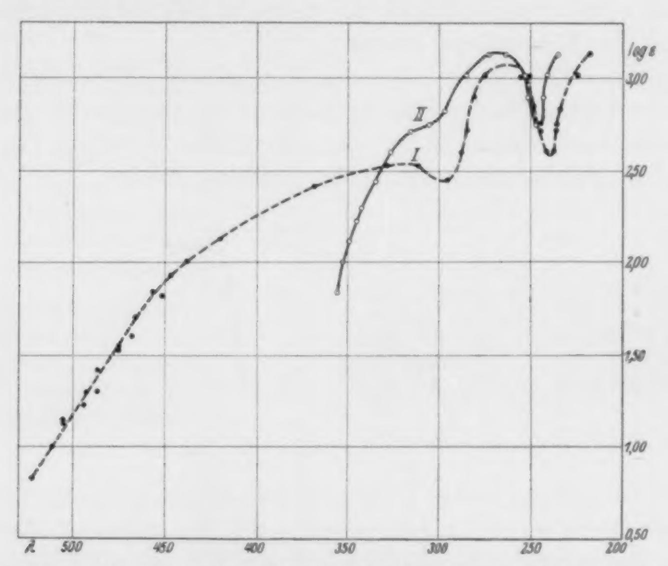


Fig. 7. Spektren des 6-Nitro-1,4-dioxyphthalazinnatriums und 6-Amino-1,4-dioxyphthalazinnatriums in $2 \cdot 10^{-3}$ norm. wässeriger Lösung. Der ultraviolette Teil des Absorptionsspektrums bleibt fast unverändert und gehört der Grundsubstanz an. Nur die Fortsetzung im Sichtbaren bei *I* gehört dem selbständigen negativ polaren Chromophor NO_2 an.

Experimenteller Teil.

Das 1,4-Dioxyphthalazin, dessen Struktur durch die Arbeit von D. Radulescu und V. Georgescu[1]) eindeutig festgestellt worden ist, wurde nach der dort angegebenen Methode hergestellt und gründlich gereinigt. Die schön kristallisierte, schneeweisse Substanz schmilzt bei 334° C. Die 5- bzw. 6-Nitro-1,4-dioxyphthalazine wurden in folgender Weise dargestellt:

Äquimolekulare Mengen von α-Nitro- bzw. β-Nitrophthalsäure und Hydrazinhydrat wurden in Alkohol gelöst, der Alkohol verjagt und der Rückstand 1 Stunde

[1]) D. Radulescu u. V. Georgescu, Bl. Soc. chim. France [4] 37, 886. 1925.

Tabelle 2[1]). Analyse der Salze des 1,4-Dioxyphthalazins und ihrer Abkömmlinge.

Salz	*Cu* in Proz.		*Ni* in Proz.		*Co* in Proz.	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Kupfer-1, 4-Dioxyphthalazin	16·48	16·54	—	—	—	—
Kupfer-5-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazin + H_2O	12·87	12·66	—	—	—	—
Kupfer-6-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazin	13·34	13·33	—	—	—	—
Kupfer-5, 6, 7, 8-Tetrachlorphthalazin	9·60	9·77	—	—	—	—
Kobalt-1, 4-Dioxyphthalazin	—	—	—	—	15·49	15·56
Kobalt-5-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazin	—	—	—	—	12·52	12·58
Kobalt-6-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazin	—	—	—	—	12·52	12·55
Kobalt-5, 6, 7, 8-Tetrachlorphthalazin	—	—	—	—	8·98	8·84
Nickel-1, 4-Dioxyphthalazin + H_2O	—	—	14·72	14·83	—	—
Nickel-5-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazin + H_2O	—	—	10·81	10·74	—	—
Nickel-6-Nitro-1, 4-Dioxyphthalazin	—	—	12·47	12·72	—	—
Nickel-5,6,7,8-Tetrachlor-1,4-Dioxyphthalazin	—	—	8·93	8·97	—	—

lang auf 150° (nicht höher!) auf dem Metallbad erhitzt. Der Kuchen wird in überschüssiger Sodalösung aufgenommen, mit Essigsäure gefällt und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert.

5-Nitro-1 4-dioxyphthalazin stellt gelbe Blättchen dar, die bei 310° bis 311° schmelzen und in Alkalien mit tief orangeroter Farbe löslich sind. 6-Dioxyphthalazin stellt gelbe Schuppen dar, die bei 299° bis 300° schmelzen und in Alkalien mit ziegelroter Farbe löslich sind. Aus der wässerigen Lösung der *Na*-Salze werden in üblicher Weise durch doppelte Umsetzung die Schwermetallsalze hergestellt. Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung einiger dieser Salze.

Die trockenen *Co*-, *Cu*- und *Ni*-Salze wurden in wasserfreiem, über *BaO* destilliertem Pyridin gelöst in einer Konzentration von 10^{-3}. Die Extinktion dieser Lösungen wurde in üblicher Weise gemessen. Die aus den *Py*-Lösungen durch Verdampfen gewonnenen *Py*-Komplexsalze wurden bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Das Ergebnis der Analyse ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

5-Amino- und 6-Amino-1, 4-dioxyphthalazin wurde durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen mittels Schwefelwasserstoff gewonnen und selbstverständlich gründlich gereinigt. Weitere ausführliche Angaben über den chemischen Teil dieser Arbeit werden am angeführten Orte beschrieben.

[1]) Alle gefundenen Zahlen sind Mittel mehrerer Mikrobestimmungen.

Zusammenfassung.

Für den besonderen Fall eines Nitrophenols, in dessen Molekül die Nitrogruppe und die Oxyhydrylgruppe räumlich entfernt sind, und welches ausserdem neben der Oxyhydrylgruppe eine zur starken Komplexbindung neigende Iminogruppe besitzt, lässt sich experimentell beweisen, dass die Färbung der Nitrophenole und ihrer Salze nicht auf Salzbildung an der Nitrogruppe zurückzuführen ist. Das Metallatom sitzt nicht an der Nitrogruppe, sondern am Oxyhydryl. Es hat also keine chinoide Umlagerung des Moleküls stattgefunden. Die Farbe ist dem Auftreten der als farbiges selbständiges Chromophor fungierenden elektromeren Nitrogruppe mit negativ polarem N-Atom zuzuschreiben.

Es erweist sich dementsprechend das Spektrum als aus zwei Teilen bestehend: aus einem ultravioletten, der Grundsubstanz zugehörenden Teil und aus einem bis ins Sichtbare reichenden, dem farbigen Elektromer angehörenden Teil des Spektrums.

Der erste Teil des Spektrums beweist, dass die Polarität der farbigen NO_2-Gruppe eine negative ist.

Vorläufige Mitteilung.

Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Vereinigungen. VII.

Zur Polarität der Nitrogruppe in den organischen Verbindungen und zur Frage der Existenz der Metachinoide.

Von

Dan Rădulescu und **Vasile Alexa.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 30.)

Auf Grund der nachgewiesenen Polarität der farbigen elektromeren Form der Nitrogruppe wurde eine Theorie der Halochromieerscheinungen der Trinitrobenzolabkömmlinge ausgearbeitet, deren Folgerungen experimentell geprüft und ausnahmslos bestätigt gefunden wurden.

Die farbigen Elektromeren sind als benzoide Form der Metachinone der Benzolreihe aufzufassen, deren ketoide Form nicht existenzfähig ist.

1. In der I. Mitteilung[1]) dieser Reihe hat der eine von uns gezeigt, dass die starke Absorption der Chinonderivate nicht der ketoiden Chinonform (I), sondern der „benzoiden“ Anordnung (II) der Valenzelektronen zuzuschreiben ist.

$$
\begin{array}{ccc}
 & O & \\
 & C & \\
HC\cdot & & \cdot C:H \\
H:C\cdot & & \cdot C:H \\
 & C & \\
 & O &
\end{array}
\ \text{(I)} \quad \rightarrow \quad
\begin{array}{ccc}
 & :\ddot{O}^{x} & \\
 & C & \\
H:C\cdot & & \cdot C:H \\
H:C & & C:H \\
 & C & \\
 & :\ddot{O}_{x} &
\end{array}
\ \text{(II)}
$$

Es wurde an der Hand geeigneter Beispiele bewiesen, dass die Elektronenkonstellation des Grundkohlenwasserstoffs als Absorptionsresonator fungiert. Das ursprüngliche Spektrum des Grundkohlenwasserstoffs wird dabei nur durch die starke Polarität der O_x-Gruppe einerseits nach Rot verschoben, andererseits mehr oder weniger verschmiert.

Beim Benzol, dessen Masse noch ziemlich klein ist[2]), tritt diese Verschmierung des Spektrums noch früh auf: Sein charakteristisches

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) 5, 177 bis 188. 1929. [2]) Siehe V. Mitteilung, S. 378.

Bandensystem fliesst bald in einem scheinbar strukturlosen Band zusammen, das entsprechend der Grösse der Polarität der Substituenten immer mehr nach Rot vorrückt. Dieses Band ist nicht nur allen stark farbigen „chinoiden" Abkömmlingen des Benzols eigen, sondern auch in den durch einen einzigen stark polaren Substituenten belasteten Benzolabkömmlingen vorhanden, so im Dimethylanilin, im Triphenylmethylkation und in dem Triphenylmethylanion.

Es genügt also das Aufpfropfen eines einzigen stark polaren Substituenten auf den Resonator, um die „chinoide" Absorption hervorzurufen. Mit dieser Schlussfolgerung stehen durchweg alle bekannten experimentellen Ergebnisse in bestem Einklang.

Betrachtet man nun die „Chinhydrone" und die farbigen halochromen Verbindungen der Chinone noch als Chinone und benennt man diese als „benzoide" Form derselben, im Gegensatz zu der „ketoiden" üblichen Form, dann kommt man zwangsweise zu den folgenden zwei allgemeinen Sätzen, die manchem Chemiker der alten Schule befremdlich erscheinen mögen:

a) Die starke Absorption der para-Chinone gehört nicht der ketoiden, sondern der „benzoiden" Form an.

b) Ketoide Chinone können nur paarweise und nur als ortho- und para-Chinone auftreten, dagegen können „benzoide" Chinone auch mit ungerader Anzahl von „chinonischen" Substituenten und in meta-Stellung auftreten.

Der experimentelle einwandfreie Beweis des letzten Satzes ist keineswegs leicht und benötigt eine bedeutende Anzahl Vorarbeiten um die Lösung der Aufgabe sicher zu erreichen und Fehlschlüsse zu vermeiden.

Es möge eine an und für sich besonders anregende und lehrreiche dieser Vorstudien in knappster Form und auszugsweise mitgeteilt werden, um so mehr als einerseits die experimentelle Nachprüfung besonders leicht, und andererseits weil die daraus gezogene unmittelbare Schlussfolgerung für eine grosse Anzahl bedeutender Arbeiten der organischen Chemie eine ganz andere Deutung mit zwingender Notwendigkeit einschliesst, wie in einer anderswo erscheinenden Arbeit über den organischen Teil mitgeteilt wird.

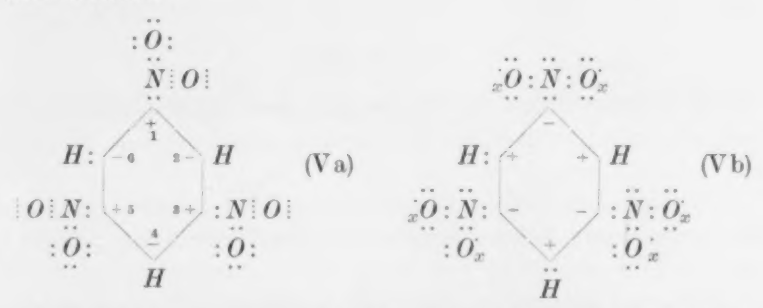
2. In der vorigen Mitteilung sind wir zu dem Schluss gekommen, dass die Nitrogruppe in zwei elektromeren Zuständen auftreten kann.

Form (III) ist farblos, mit schwach polar positivem N-Atom, Form (IV) dagegen gefärbt, mit stark negativem Stickstoffatom.

$$\begin{matrix} R:\overset{+}{N}\vdots O \\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \end{matrix} \quad \text{(III)} \qquad\qquad \begin{matrix} R:\overset{-}{\ddot{N}}:\ddot{O}_x \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}_x \end{matrix} \quad \text{(IV)}$$

Es ist ersichtlich, dass der Zustand (IV) eine energiereichere Form darstellt und für sein Zustandekommen ein Zuführen von strahlender oder chemischer Energie notwendig ist.

Betrachten wir nun von diesem Standpunkt aus das einfache Trinitrobenzol (V). Abgesehen von den (aus weiter unten besprochenen Ursachen) wenig wahrscheinlichen intermediären Formen, kann (V) in zwei elektromeren Zuständen, (Va) und (Vb), existieren, über deren Eigenschaften wir manche sehr bestimmte Voraussagen machen können.



a) In der farblosen Form (Va) sind wegen der positiven N-Atome der Nitrogruppe die übrigen C-Atome des Benzolkerns, nämlich 2, 4 und 6, schwach polar negativ; dagegen induzieren in der farbigen Form (Vb) die N-Atome der Nitrogruppen, in 2, 4 und 6, stark positive Polarität, wodurch die H-Atome stark aufgelockert werden.

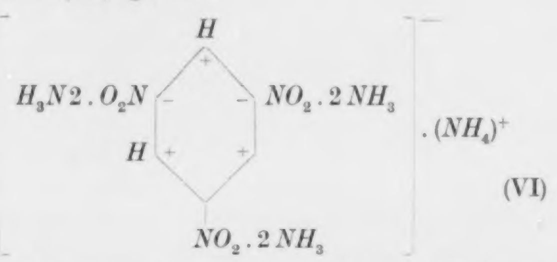
b) Wegen der ungesättigten Oktetts des Sauerstoffs soll die farbige Form energiereicher, viel labiler und viel explosiver sein als die farblose. Stabilisiert wird sie nur durch Komplexbildung an dem Sauerstoff der Nitrogruppe.

c) Als stabilisierende, die farbige Form begünstigende Komplexbildner wirken nur Substanzen mit negativer Polarität, weil es den O-Atomen an Elektronen fehlt. Als solche fungieren Ammoniak und Wasserabkömmlinge.

d) Die Lage des der NO_2-Gruppe entsprechenden Maximums der Extinktion in dem Spektrum dieser farbigen Derivate wird von der

Grösse der Polarität des Komplexbildners in gesetzmässiger Weise abhängig sein.

e) Parallel mit der Erscheinung und Vergrösserung der Absorption im Sichtbaren wird auch die Grösse der von der NO_2-Gruppe induzierten, positiven Polarität der 2, 4 und 6 C-Atome wachsen, so dass dadurch die Wasserstoffatome so beweglich werden, dass sie schliesslich ionogenen Charakter annehmen und mit den verschiedenen Komplexbildnern stark farbige Ammoniumsalze wie (VI) geben.



f) Wegen der Grösse der Ionen sind diese Salze leicht und weitgehend dissoziiert und sollen deswegen den elektrischen Strom gut leiten.

g) Die mittlere molare Extinktion und die molare Leitfähigkeit dieser homogenen Lösungen sollen mit der Verdünnung parallel anwachsen.

Diesen, wie man sieht, schon sehr bestimmten Voraussagen kann man noch weitere ebenso bestimmte hinzufügen, wenn man die induzierende Polaritätswirkung der Substituenten in Betracht zieht:

Tritt an Stelle der Wasserstoffatome [Formel (V b)] in 2, 4 und 6 ein Substituent mit polar negativem Zentralatom (z. B. eine Methylgruppe), so trachtet er, diesen 2, 4 und 6 Benzol-C-Atomen eine negative Polarität zu induzieren, übt also eine der farbigen NO_2-Gruppe entgegenwirkende Induktion aus. Er wirkt also dem Auftreten des farbigen Elektromeren und seiner Stabilität entgegen. Man bedarf eines grösseren Aufwands an Energie, eines stärker polaren Komplexbildners, um die farbige Form zu stabilisieren. Je mehr Substituenten dieser Art vorhanden sind und je grösser ihre negative Polarität ist, desto stärker tritt diese hemmende Wirkung in Erscheinung.

Tritt dagegen an Stelle eines H-Atoms eine positiv polare Gruppe, eine Carboxylgruppe z. B. ein, so ist ihre Wirkung diesmal der Bildung

der farbigen Form günstig und erleichtert ihr Auftreten. Diese einleuchtenden Betrachtungen führen notwendigerweise zu den folgenden weiteren Voraussagen.

h) Von den Verbindungen (VII) bis (IX) wird die Neigung, in die farbige elektromere Form überzugehen, bei (VII) am grössten, bei (XI) am kleinsten sein.

VII: $\overset{+}{C}O_2H$; O_2N—, —NO_2; H, H; NO_2

VIII: H; O_2N—, —NO_2; H, H; NO_2

IX: $\bar{C}H_3$; O_2N—, —NO_2; H, H; NO_2

X: $\bar{C}H_3$; O_2N—, NO_2; H, —$\bar{C}H_3$; NO_2

XI: $\bar{C}H_3$; O_2N—, —NO_2; $H_3\bar{C}$, —$\bar{C}H_3$; NO_2

i) (XI) wird kein farbiges gutleitendes Ammoniumsalz in flüssiges NH_3 mehr geben können, und muss von allen diesen Derivaten das photochemisch und chemisch stabilste Derivat sein.

j) In einem bestimmten, einheitlichen Lösungsmittel, das zugleich auch als Komplexbildner fungiert (z. B. in absoluten Aminlösungen), wird das Maximum aller oben angeführten Derivate sich an derselben Stelle des Spektrums befinden.

k) In demselben Lösungsmittel wird die Grösse der molaren Extinktion bei gleicher molarer Verdünnung sich von (VII) zu (X) bedeutend vermindern.

l) Die nach gewöhnlicher chemischer und optischer Methode als schwächer negativ polar erkannten Amine werden nicht mehr fähig sein, (IX) und (X) in farbige Elektromere überzuführen.

m) Das Anwachsen der molaren Leitfähigkeit wird streng parallel zum Anwachsen der polaren Extinktion im Gebiet des NO_2-Maximums gehen.

n) (VII) und (VIII) werden als dreibasische, (IX) als zweibasische, und (X) als einbasische Säuren fungieren.

Alle diese grösstenteils sehr bestimmten Voraussagen werden vom Experiment **restlos** bestätigt. Sie entsprechen übrigens auch dem schon längst bekannten, bis jetzt unerklärlichem Verhalten dieser Substanzen.

Es möge in diesem Sinne an folgende, schon bekannte Erfahrungstatsachen erinnert werden:

(VII), (VIII), (IX) und (X) sind in flüssigem Ammoniak[1]) farbig löslich und leiten vorzüglich den elektrischen Strom. (VII), (VIII) und (IX) lösen sich in Pyridin[2]) unter denselben Bedingungen. Trinitrobenzoesäure (VII)[3]) fungiert als dreibasische Säure usw.

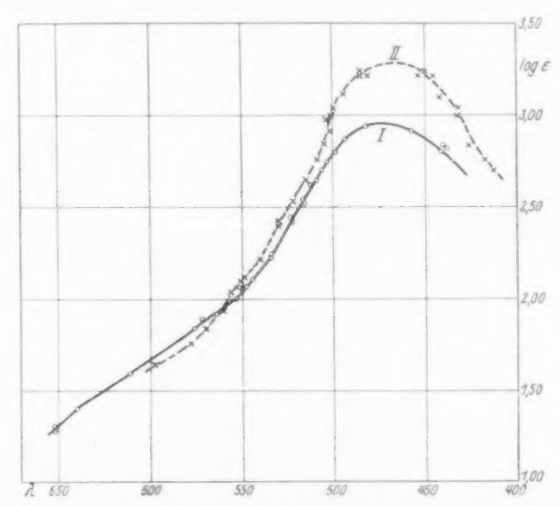


Fig. 1. *I* Trinitrobenzoesäure in wasserfreiem Diäthylamin, $^1/_{5000}$ norm. *II* Trinitrobenzol in demselben Lösungsmittel, $^1/_{5000}$ norm.

Die quantitativen Messungen ergaben noch folgende, hier nur auszugsweise wiedergegebenen Ergebnisse:

Wenn man die Grösse der Polarität der Amine durch die chemische Energie der Komplexbildung mit einem bestimmten wasserfreien Metallsalz misst, bekommt man eine Reihenfolge der Grösse der Polarität dieser Amine.

---

[1]) Ch. A. Kraus und K. Bray, J. Am. chem. Soc. **35**, 1370. 1909. Franklin und Ch. A. Kraus, J. Am. chem. Soc. **27**, 197. 1902. [2]) A. Hantzsch und C. Caldwell, Z. physikal. Ch. **61**, 228. 1908 [3]) A. Hantzsch und H. Kissel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 3137. 1900. Van Leent, Rec. trav. chim. **15**, 89. 1896.

Entsprechend dieser so aufgestellten Reihe ergibt sich folgendes:

1. Schwach polare, wasserfreie Amine, wie z. B. Diäthylamin, lösen nur (VII) und (VIII) farbig und gutleitend auf. (IX) wird z. B. nur spurenweise, (X) gar nicht mehr farbig aufgelöst.

2. Das Maximum der Spektra wird für ein bestimmtes Lösungsmittel für alle vier Körper an derselben Stelle gefunden. Als erstes Beispiel diene Fig. 1.

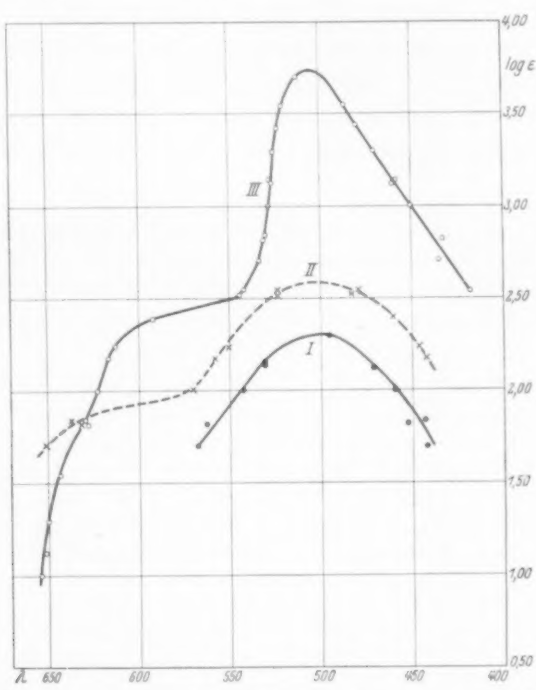


Fig. 2. *I* Trinitrotoluol in wasserfreiem Pyridin, $^{1}/_{1000}$ norm. *II* Trinitrotoluol in wasserfreiem Pyridin, $^{1}/_{5000}$ norm. *III* Trinitrobenzol in wasserfreiem Pyridin, $^{1}/_{5000}$ norm.

3. Pyridin, dessen negative Polarität grösser ist, löst ausser (VII) und (VIII) auch (IX) farbig und leitend auf. Das Maximum wird hier nach Rot verschoben, befindet sich aber für alle Substanzen an derselben Stelle, wie es die Fig. 2 veranschaulicht. (IX) wird auch von Pyridin kaum in farbige Isomere verwandelt.

4. Für dieselben Lösungsmittel geht die Leitfähigkeit mit der Molarextinktion im Maximumgebiet parallel.

Diese Beispiele sollen hier genügen, um die Rechtfertigung der Theorie zu sichern. Die einzelnen Ergebnisse werden der Reihe nach an anderer Stelle veröffentlicht werden, nach Massgabe ihrer Sichtung und Überprüfung.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass unter der Annahme der in der vorigen Mitteilung befürworteten Polarität der farbigen Form der Nitrogruppe und unter Zugrundelegung der Regeln der induzierten Polarität im Benzolkern alle chemischen und optischen Eigenschaften des Trinitrobenzols und seiner Abkömmlinge sich restlos erklären und neue vom Experiment bestätigte Voraussagen machen lassen. Als ergänzende Beispiele dafür wurden einige neue experimentelle Angaben zugefügt.

Über die Reaktionen angeregter Quecksilberatome mit Wasserstoff und mit Wasser

(unter besonderer Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte der Reaktionen und der Rotationen des gebildeten *HgH*)[1]).

Von

H. Beutler und E. Rabinowitsch.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 4. 30.)

Als Fluorescenz werden beim Zusatz von H_2O bzw. H_2+N_2 in ein bestrahltes Quecksilberresonanzgefäss *HgH*-Banden beobachtet, die im ersten Falle vornehmlich die Bandenköpfe, im zweiten deren Schwänze aufweisen (Gaviola und Wood). Die Bildung des *HgH* wird den Reaktionen metastabiler *Hg*-Atome zugeschrieben:

$$Hg' + H_2O = HgH + OH - 0{\cdot}1 \text{ Volt},$$
$$Hg' + H_2 = HgH + H \quad + 0{\cdot}62 \text{ ,, }.$$

Die Ausbeute dieser Prozesse wird aus Beobachtungen anderer Art (Auslöschung der Resonanzfluorescenz, Resonanz bei Stössen zweiter Art, Lichtabsorption seitens der metastabilen Atome) zu etwa 10^{-3} bis 10^{-4} im Falle des Wassers, zu etwa 8 (bezogen auf die gaskinetische Stosszahl) im Falle des Wasserstoffs bestimmt. Eine vergleichende Berechnung zeigt, dass die metastabilen *Hg*-Atome einen viel grösseren Anteil an *HgH* liefern als die instabilen ($2\,^3P_1$)-Atome. Die Anwendung der Ableitungen über den Drehimpuls bei Reaktionen ergibt, dass aus Hg' mit H_2O nur schwach rotierende (etwa 4 Rotationsquanten), aus Hg' mit H_2 stark rotierende (etwa 20 Quanten) *HgH*-Moleküle zu erwarten sind. Diese Rotationsverschiedenheit bleibt trotz vieler Stösse des N_2 auf stark rotierende *HgH* erhalten bis zum Anregungsprozess:

$$HgH + Hg' = HgH' + Hg,$$

so dass in der folgenden Ausstrahlung

$$HgH' = HgH + h\nu,$$

die aus den beiden primären Bildungsreaktionen des *HgH* herrührende Rotationsverschiedenheit des *HgH* an den emittierten Bandenspektren erkennbar wird.

Ausserdem werden noch einige Eigenschaften an den metastabilen *Hg*-Atomen und ihren Umsetzungen gezeigt. Das Konzentrationsverhältnis bei Zimmertempe-

---

1) Es werden in dieser Arbeit die in einer vorangehenden Mitteilung (H. Beutler und E. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (B) 8, 231. 1930) gewonnenen physikalischen Beziehungen angewendet, auf die sich die Formelziffern beziehen. Eine vorläufige Mitteilung der Ergebnisse ist enthalten in Z. Elektrochem. **35**, 623. 1929 (Bunsen-Vortrag).

ratur beträgt für $2\,^3P_0$- : $2\,^3P_1$-Atome 2000 : 1, wenn Gase anwesend sind, die schnelle Umlagerung zwischen beiden Zuständen bewirken. Es ergibt sich, dass die Diffusion metastabiler Atome in der gasgefüllten Resonanzzelle nicht als gaskinetische Diffusion aufgefasst werden kann, da gleichzeitig eine „Energiediffusion" infolge von Stössen zweiter Art stattfindet.

Befund und Schwierigkeiten der Deutung von Gaviola und Wood.

Die *HgH*-Banden sind schon häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Kürzlich haben E. Gaviola und R. W. Wood[1]) über eine besonders auffallende Beobachtung berichtet. Wird mit einer Resonanzlampe eine Quarzzelle bestrahlt, die neben Quecksilberdampf (bei Zimmertemperatur) noch wenige Millimeter Wasserdampf bzw. einige Millimeter Stickstoff und wenige tausendstel Millimeter Wasserstoff enthält, so treten Quecksilberhydridbanden infolge „sensibilisierter" Fluorescenz auf. Aber die Intensitätsverteilung ist in beiden Fällen völlig verschieden: Bei Anwesenheit von Wasser zeigen die *HgH*-Moleküle kleine Rotationsquantenzahlen, bei Anwesenheit von Wasserstoff grosse Rotationen. Im letzten Falle sind also die „Schwänze" der Banden, im ersten die „Köpfe" stärker ausgebildet (Fig. 1a und 1b).

Die Erklärung, die Gaviola und Wood für ihre eigenartige Entdeckung geben, besteht darin, dass aus angeregtem Hg und H_2 bzw. H_2O zunächst H-Atome abgespalten werden nach dem Schema:

$$1\text{a)}\qquad Hg' + H_2 = Hg + H + H$$

$$1\text{b)}\qquad Hg' + H_2O = Hg + H + OH.$$

Die Bildung von HgH erfolge in einem sekundären Prozess:

$$2)\qquad Hg' + H = HgH'.$$

Aus angeregtem Quecksilber und Wasserstoffatomen soll also Quecksilberhydrid in elektronenmässig angeregtem Zustand mit grossen Rotationsquantenzahlen entstehen. Dieser Anregungsterm zerfalle nach dem Schema:

$$3)\qquad HgH' = Hg + H + h\nu.$$

Für die Erklärung der Verschiedenheit der Rotationen bei Anwesenheit von $H_2 + N_2$ bzw. von H_2O wird ein weiterer Vorgang herangezogen, der zwischen 2) und 3) ablaufen soll und dementsprechend nur 10^{-8} sec zur Verfügung hat. Das angeregte HgH' mit hohen Rotationen soll diese in Stössen auf H_2O verlieren, aber nicht in Stössen auf N_2 oder H_2.

[1]) E. Gaviola und R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 1191. 1928.

Die Verfolgung dieser Annahme ergibt, dass die Rotationsverschiebung im HgH dann vom Druck des anwesenden H_2O abhängig werden, und zwar bei kleinem Druck verschwinden muss, da dann die Stosswahrscheinlichkeit innerhalb 10^{-8} sec Lebensdauer des HgH' gering wird. Wir haben die Versuche nachgeahmt und finden beim Dampfdruck des H_2O von $^1/_2$ bis 12 mm stets die gleiche Intensitätsanreicherung bei den kleinen Rotationen der Bandenköpfe. Da bei 0·5 mm Druck die Stosszahl des HgH für H_2O nur $4 \cdot 10^6$ pro Sekunde beträgt, müsste sich bei dieser Druckverminderung schon eine Abnahme der Intensitätsverschiebung (grosse → kleine Rotationen des HgH) bemerkbar machen, wenn man für diesen Vorgang nicht einen mehrhundertfachen Querschnitt annehmen will. Einen solchen für den Übergang von etwa 20 Rotationsquanten vom HgH auf das H_2O mit anderem Trägheitsmoment anzusetzen, würde aber zu grossen Schwierigkeiten bezüglich der Übertragung des Drehimpulses führen. Wir möchten also die Ursache der Verschiedenheiten in der primären Entstehung des HgH suchen.

Auch die Annahme der anderen von Gaviola und Wood vorgeschlagenen Prozesse begegnet Schwierigkeiten. Zunächst steht der Vorgang 3) in Widerspruch zu der Schärfe der ausgestrahlten Bandenlinien; es besteht somit eine strenge Quantelung des unteren Zustands, dieser muss also einige Stabilität besitzen. Da dessen Dissoziationsenergie von 0·37 Volt nur sehr selten von Stössen bei Zimmertemperatur erreicht wird, braucht dem HgH eine gewisse Lebensdauer nicht abgesprochen zu werden.

Weiterhin stellt der Vorgang 2) den Fall der direkten Vereinigung zweier Atome zu einem Molekül vor, der allen bisherigen Erfahrungen nach äusserst selten sein müsste[1]), während im angegebenen Schema angesichts der geringen Konzentration des H und Hg' eine grosse Ausbeute anzunehmen wäre, um die Intensität der Fluorescenz so zu erklären.

Diese Schwierigkeiten werden vermehrt dadurch, dass bei dem Prozess 1b) fast nur metastabile Hg-Atome anwesend sein können infolge des H_2O-Zusatzes, dessen hohe Wirksamkeit für die Umlagerung $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ von Wood und Gaviola[2]) entdeckt wurde. Die Reaktion 1b) wird dadurch mit 0·45 Volt endotherm und kann in-

[1]) Siehe die vorangehende Arbeit. [2]) R. W. Wood und E. Gaviola, Phil. Mag. 6, 271. 1928.

folgedessen nur bei jedem 10^{-7} Stoss ablaufen. Die wenigen 2 $^3P_1$-Hg-Atome, die nur in Promillen der 2 $^3P_0$-Hg-Konzentration vorhanden sind, würden wegen 0·25 Volt Energiebedarf jedes Prozesses auch nur bei jedem 10^{-4}-Stoss die Reaktion ermöglichen können, so dass jedenfalls die Erzeugung der HgH-Banden mittels H_2O um etwa 7 Zehnerpotenzen seltener geschehen müsste als mit H_2, während die experimentelle Beobachtung nur 2 Zehnerpotenzen Verschiedenheit der Stossausbeute zulässt.

Versuch einer neuen Erklärung.

Wir glauben diesen Schwierigkeiten — besonders den Bedenken über die Reaktion (2) — ein solches Gewicht beilegen zu müssen, dass wir ein anderes Reaktionsschema vorschlagen möchten:

1a) $Hg' + H_2 = HgH + H + 0{\cdot}62$ Volt,
1b) $Hg' + H_2O = HgH + OH - 0{\cdot}1$ Volt,
2) $HgH + Hg' = HgH' + Hg$,
3) $HgH' = HgH + h\nu$.

Der primäre Prozess besteht hiernach in der Bildung von Quecksilberhydrid mit verschiedenem Energieinhalt aus angeregten Quecksilberatomen im 2 $^3P_0$-Zustand. Die Wärmetönungen sind berechnet mit Hilfe des spektroskopischen Wertes von Hulthén für HgH (0·369 Volt) und der Dissoziationswärme des H_2O in H und OH von 5·1 Volt, die mit dem Wert von Bonhoeffer und Reichardt[1]) in guter Übereinstimmung steht.

Der sekundäre Vorgang ist ein Prozess der quantenhaften Energieübertragung, der bei einiger Resonanzschärfe mit guter Ausbeute verläuft. Eine Veränderung der Rotation um grössere Impulsbeträge als jenen der Relativbewegung beim exzentrischen Stoss ist dabei nicht anzunehmen, insbesondere keine verschiedenartige Veränderung der Rotation des nach 1a) oder 1b) gebildeten HgH.

Diese primären Reaktionen bilden bereits HgH; einmal in exothermer, zum anderen in endothermer Reaktion.

Die Zersetzung des Wasserstoffs.

Die Literatur dieser von G. Cario und J. Franck[2]) zuerst beobachteten Erscheinung ist bei Gaviola und Wood vollständig aufgeführt; bemerkenswert ist, dass schon Compton und Turner[3]) aus

[1]) K. F. Bonhoeffer und H. Reichardt, Z. physikal. Ch. **139**, 75. 1928. [2]) G. Cario und J. Franck, Z. Physik **17**, 202. 1923. [3]) K. T. Compton und L. A. Turner, Phil. Mag. **48**, 360. 1924.

Beobachtungen an der geschichteten Entladung des Quecksilberdampfes in Anwesenheit von Wasserstoff auf die Umsetzung $Hg' + H_2 = HgH' + H$ geschlossen hatten, wobei den metastabilen Atomen eine wesentliche Rolle zugeschrieben wurde.

J. KAPLAN[1]) hat die Zersetzung des H_2 durch angeregtes Hg' folgendermassen erklärt: Im Stoss zweiter Art gehe die Energie Hg $(2\ ^3P_1 \rightarrow 1\ ^1S_0)$ auf das H_2 über und rege in diesem den Grundzustand des Triplettsystems an, der instabil ist[2]) und eine sofortige Dissoziation des H_2 bewirkt. Der Mechanismus eines solchen Energieübergangs gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch neuere Versuche[3]), die zeigen, dass eine gleichzeitige Triplett-Singulett-Interkombination beider Elektronensysteme beim Stossübergang der Energie eine grosse Ausbeute besitzt (Elektronenaustausch).

Es ist aber eine Erweiterung dieses Bildes möglich: Die „Dissoziation" des H_2 erfolgt im Kraftfeld des Hg, das die Energie geliefert hat, und so kann eins der beiden H-Atome sofort HgH bilden. Die Wärmetönung beträgt für diesen Vorgang bei $(2\ ^3P_1)$-Hg 0·84 Volt, bei $(2\ ^3P_0)$-Hg 0·62 Volt. Im gebildeten HgH können als Schwingungs- und Rotationsenergie maximal 0·67 Volt gebunden werden[4]), wie FRANCK und SPONER gezeigt haben. Ein grosser Teil der Reaktionsenergie muss also bei $(2\ ^3P_1)$-$Hg + H_2$ als Translationsenergie des HgH gegen H Verwendung finden, sonst zerfällt das gebildete HgH sofort wieder. Dagegen kann die Reaktionsenergie aus $(2\ ^3P_0)$-Hg völlig im HgH eingebaut werden.

Wir möchten deshalb die Ansicht aussprechen, dass aus H_2 durch $(2\ ^3P_0)$-Hg überwiegend HgH gebildet wird, aber durch $(2\ ^3P_1)$-Hg neben der HgH-Bildung eine stärkere Zersetzung in $H + H$ stattfindet[5]).

Reaktionsgeschwindigkeit des H_2 mit $(2\ ^3P_0)$-Hg und $(2\ ^3P_1)$-Hg.

Die Frage nach der Ausbeute der Zersetzung des H_2 durch Hg-$(2\ ^3P_1)$ ist aus der Beobachtung der Auslöschung der Resonanzfluorescenz von STUART beantwortet[6]). Die Bildung metastabiler

---

[1]) J. KAPLAN, Nature **123**, 162. 1929. [2]) W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. [3]) H. BEUTLER und W. EISENSCHIMMEL, Z. physikal. Ch. (im Druck). [4]) J. FRANCK und H. SPONER, Nachr. Götting. Ges. **1928**, 241. [5]) Diese Reaktionen scheinen vor allen anderen diejenigen zu sein, über deren Kräftespiel wir zur Zeit das am eingehendsten detaillierte Bild besitzen. [6]) H. A. STUART, Z. Physik **32**, 262. 1925.

Atome tritt bei Wasserstoffzusatz nicht ein, wie aus Versuchen mit Natriumzusatz hervorging[1]).

Die weitere Frage nach der Zersetzung des H_2 durch Hg-($2\,{}^3P_0$)-Atome ist von E. Meyer[2]) untersucht worden. Er fand eine starke Wirksamkeit. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses kann mittels einiger Rechnungen abgeschätzt werden, die sich an die Arbeit von Klumb und Pringsheim[3]) anschliessen; die Ausbeute ergibt sich als gleich gross mit jener der ($2\,{}^3P_1$)-Hg-Atome.

Klumb und Pringsheim haben die Absorbierbarkeit der Linie 4047 ($2\,{}^3S_1 \rightarrow 2\,{}^3P_0$) in einem bestrahlten Hg-Resonanzgefäss bei variablen Gaszusätzen quantitativ verfolgt. Beim Zusatz von 10^{-4} mm H_2 zu 1 mm N_2 im Resonanzgefäss beobachteten sie einen starken Rückgang der Absorbierbarkeit, also der Anzahl der $2\,{}^3P_0$-Atome. Die gleiche Abschwächung ist gemäss einer von ihnen gegebenen Kurve (Fig. 6) zu erreichen, wenn die Strahlungsintensität auf 8% herabgesetzt wird, woraus wir auf eine Zerstörung von 92% der metastabilen Hg-Atome durch 10^{-4} mm H_2 schliessen möchten. Die Lebensdauer der metastabilen Hg-Atome in 1 mm Stickstoff ist aus Asadas[4]) Messungen der „Anklingungsdauer" zu 10^{-3} sec zu entnehmen. Wir können nun die Lebenszeiten der $2\,{}^3P_1$-Atome ($1{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$ sec)[5]) und der $2\,{}^3P_0$-Atome (10^{-3} sec) bei Ausschluss von H_2 in Beziehung setzen zu den Drucken, die in diesen Zeiten 92% der angeregten Atome zerstören: 2 mm H_2 bzw. 10^{-4} mm H_2. Die Verhältnisse der beiden Zeiten 10^{-4} und der beiden Drucke $2 \cdot 10^{-4}$ sind innerhalb der Beobachtungsfehler reziprok, so dass eine nahezu gleiche Reaktionsgeschwindigkeit mit H_2 für beide Anregungszustände vorliegen dürfte.

Eine weitere Stütze für diesen Schluss lässt sich aus Beobachtungen an der sensibilisierten Fluorescenz beibringen: Setzt man zu einem Gemisch von Hg- mit Na-Dampf bei 300° C etwa 1 mm Stickstoff zu und bestrahlt mit 2537 Å, so erhält man in der sensibilisierten Fluorescenz des Natriums infolge Resonanz bei Stössen zweiter Art eine Intensitätsverteilung der Nebenserienglieder[6]), die einen Rückschluss auf das Verhältnis der $2\,{}^3P_0$- zu den $2\,{}^3P_1$-Atomen zulässt. Dieses Verhältnis ist stark variabel mit dem N_2-Druck. Dagegen wird durch weiteren Zusatz von etwa 0·1 mm H_2 das durch den N_2-Druck und Na- und Hg-Druck bestimmte Intensitätsverhältnis nicht verändert, lediglich werden alle Intensitäten proportional geschwächt. Dieses Verhalten wird bei Annahme einer gleichen Einwirkung des H_2 auf $2\,{}^3P_0$- und $2\,{}^3P_1$-Hg-Atome erklärlich, da infolge der energie-

[1]) H. Beutler, Physikal. Z. **29**, 893. 1928. [2]) E. Meyer, Z. Physik **37**, 639. 1926. [3]) H. Klumb und P. Pringsheim, Z. Physik **52**, 610. 1929. [4]) T. Asada, Physikal. Z. **29**, 708. 1928. [5]) H. Kopfermann und W. Tietze, Z. Physik **56**, 604. 1929. [6]) H. Beutler und B. Josephy, Z. Physik **53**, 747. 1929.

entziehenden Stösse der Na-Atome die Lebensdauern der beiden Anregungszustände des Hg nahezu gleich (etwa 10^{-9} sec) geworden sind.

Wir nehmen also beide Reaktionsgeschwindigkeiten des H_2 als gleich gross an. Die quantitative Berechnung des wirksamen Stossquerschnitts erfolgt für beide Zustände aus den Versuchen mit $2\,^3P_1$-Hg.

Berechnung des Reaktionsquerschnitts und des Drehimpulses.

STUART[2]) beobachtete die Auslöschung der Hg-Resonanzfluorescenz mittels Zusatzgasen und fand für 0·2 mm H_2 die Abschwächung auf den halben Betrag der Vakuumintensität. In der mittleren Lebenszeit des $2\,^3P_1$-Hg wird also die Hälfte der angeregten Atome durch Stösse auf H_2 vernichtet. Den Stossradius σ, den Abstand beider Schwerpunkte, können wir daraus nach der Formel

$$Z = 2\sigma^2 N \cdot \sqrt{2\pi k T \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}}$$

berechnen, worin Z die Anzahl der Stösse pro Sekunde (bei uns 10^7/sec), N die Zahl der H_2-Moleküle pro Kubikzentimeter bei 0·2 mm Druck, k (BOLTZMANNsche Konstante) $= 1{\cdot}372 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad, m_1 und m_2 die Massen des H_2- bzw. Hg-Teilchens in Gramm bedeuten. Es ergibt sich so:

$$\sigma = 5{\cdot}2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und in diese Zahl gehen keine Voraussetzungen über die gaskinetischen Radien ein.

Bei der Reaktion über diesen Querschnitt wird ein Drehimpuls wirksam werden, den wir abschätzen können. Wir nehmen dazu an, dass das H_2-Molekül im ersten Akt getrennt wird, und dass dann im zweiten Akt eine Vereinigung von Hg mit H geschieht, die nach der Modellreaktion $A + B = AB$ verläuft, wobei das zweite freiwerdende H-Atom lediglich die Rolle eines dritten Körpers zur Energieabführung zwecks Ermöglichung der Reaktion spielt. So gelingt eine Abschätzung der Rotation des HgH.

Wir berechnen nach Formel (11) der vorangehenden Arbeit das mittlere Moment:

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{2}\,\bar{c}_r \cdot \sigma \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2},$$

indem wir einsetzen:

$$\bar{c}_r = \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}$$

$$\bar{c}_{H_2} = 1900 \text{ m/sec} \quad m_{H_2} = 2 \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$
$$\bar{c}_{Hg} = 190 \text{ m/sec} \quad m_{Hg} = 200 \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

[1]) H. A. STUART, Z. Physik **32**, 262. 1925.

und für den mittleren Stossradius $\sigma = 5{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm erhalten wir

$$\mathfrak{M} = 17 \cdot 10^{-27}$$

und unter Berücksichtigung von (12)

$$j = \mathfrak{M} \cdot \frac{2\pi}{h} = \frac{17 \cdot 10^{-27} \cdot 6{\cdot}28}{6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}} = 16$$

ergeben sich etwa 16 Quanten für die Drehbewegung des Moleküls HgH.

Wir berechnen nun die Energie, die zu dieser Rotation gehört. Es ist:

$$E^{\text{rot}} = B \cdot j \cdot (j+1) = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot J} \cdot j \cdot (j+1)$$

und wir setzen $J = 5{\cdot}14 \cdot 10^{-40}$ nach HULTHÉN[1]). Dann ist:

$$\left(\frac{h}{8\pi^2 c} = 27{\cdot}7 \cdot 10^{-40}\right)$$

und somit

$$E^{\text{rot}} = \frac{27{\cdot}7 \cdot 10^{-40}}{5{\cdot}14 \cdot 10^{-40}} \cdot 16 \cdot 17 = 1465 \text{ cm}^{-1} = 0{\cdot}18 \text{ Volt}.$$

Die Wärmetönung der Reaktion beträgt 0·62 Volt und übertrifft diese „mittlere" Rotation. Als Wert für die maximale Rotationsquantenzahl ergibt sich aus der Wärmetönung + mittlere Translationsenergie + mittlere Rotationsenergie des H_2-Moleküls als Summe 0·67 Volt und damit der Wert $m = 32$, der bei grösseren Werten der Relativenergie noch etwas überschritten werden könnte. Aber bei den diesen Zuständen zugehörigen Linien brechen die Banden plötzlich ab, ein Effekt, der mit der Dissoziation infolge Rotation erklärt wird[1]), da deren Energie die Dissoziationswärme weit überschreitet.

Unsere Überschlagsrechnung wird durch den Befund an den Spektralaufnahmen gestützt, der in der am besten beobachtbaren Bande 4019 Å ein Intensitätsmaximum bei $j \simeq 20$ ergibt.

KAPUSCINSKY und EYMERS[2]) haben kürzlich eine Intensitätsmessung im Bandenspektrum des HgH publiziert. Sie erzeugen dieses durch eine Entladung in Hg mit H_2, an der schon COMPTON und TURNER die Bildung von HgH nach dem hier angenommenen Mechanismus vermutet hatten. Als weiterer anregender Prozess ist der Elektronenstoss auf HgH anzunehmen, der die Rotationsquantenzahl kaum wesentlich verändern dürfte. Das Ergebnis ist der Nachweis, dass die Rotationsterme nicht nach einer MAXWELLschen Funktion verteilt sind, sondern dass eine Bevorzugung der höheren Werte besteht. Aus

1) E. HULTHEN, Z. Physik **32**, 32. 1925. 2) W. KAPUSCINSKI und J. G. EYMERS, Z. Physik **54**, 246. 1929.

ihrer Fig. 1 ist erkenntlich, dass diese sich um den Wert von 20 Rotationsquanten gruppiert. Nach unseren Ableitungen wird das Verhalten erklärlich.

Fig. 1a gibt die Spektralaufnahme der Fluorescenz der HgH-Banden aus H_2, die in einer Anordnung nach Wood gewonnen wurde.

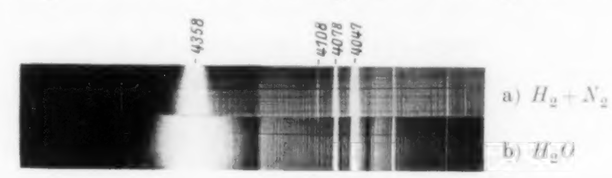


Fig. 1. Fluorescenzlicht aus der mit Gaszusätzen versehenen Hg-Resonanzzelle bei Einstrahlung der ungefilterten Quecksilberlampe.
a) Zusatz von N_2 (etwa 4 mm) + H_2 (10^{-2} mm); b) Zusatz von H_2O (0·5 bis 100 mm).

Die Zersetzung des Wassers.

Die Literatur der schon von Wood, Senftleben und Rehren, Bates und Taylor, Bonhoeffer und Loeb u. a. studierten Einwirkung von erregtem Hg auf H_2O ist bei Gaviola und Wood sehr vollständig angegeben und diskutiert, so dass wir uns hier nur mit den Resultaten dieser letzteren auseinanderzusetzen brauchen.

Die Vorgänge am Quecksilber.

Eine Komplikation der Reaktionsarten des angeregten Hg mit H_2O (gegenüber H_2) tritt dadurch ein, dass die langlebigen metastabilen Hg-Atome zur Mitwirkung kommen. Schon früher hatten Wood und Gaviola[1]) gefunden, dass H_2O sehr stark die Umlagerung des Hg vom $2\,^3P_1$ in den $2\,^3P_0$-Zustand verursacht. Eine Messung der Geschwindigkeit liegt noch nicht vor, so dass wir auf Schätzungen und Analogieschlüsse angewiesen sind. Die Energieabgabe des Hg beruht auf der Resonanzbeziehung der umgesetzten Energie[2]). Die im Hg verfügbaren 0·218 Volt wirken auf das Schwingungsquant des N_2 von 0·287 Volt mit dem 30fachen (bei 300° C), auf das des CO von 0·265 Volt mit dem 60fachen (bei 300° C) Querschnitt. Für H_2O mit 0·228 Volt dürfte dann (bei Zimmertemperatur) ein 100facher Umlagerungsquerschnitt $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ anzusetzen sein. In Übereinstimmung hiermit ist schon bei 0·005 mm H_2O-Druck der Nachweis

[1]) R. W. Wood und E. Gaviola, Phil. Mag. **6**, 271. 1928. [2]) O. Oldenberg, Z. Physik **49**, 609. 1928.

der gebildeten $2\,^3P_0$-Atome im 2537-Å-bestrahlten Hg an der Selbstumkehr der Linie 4047 Å möglich[1]).

Für den Prozess $2\,^3P_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ durch Stoss erster Art haben P. D. Foote[2]), und anschliessend Klumb und Pringsheim[1]) und E. Gaviola[3]) angenommen, dass jeder Stoss, der nach der Formel $e^{-\frac{Q}{RT}}$ über genügend Energie verfügt, imstande ist, $2\,^3P_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ zu bewirken, also jeder 6000. Stoss, wenn jeder Stoss $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ veranlasst. Die Berücksichtigung der statistischen Gewichte[4]) ($g = 2j+1 = 1$ für $2\,^3P_0$, $g = 3$ für $2\,^3P_1$) lässt aber die Zahl von $^1/_{6000}$ auf $^1/_{2000}$ anwachsen. In unserem Falle ist der Übergang durch Abgabe der Schwingungsenergie seitens der Moleküle viel häufiger, da dieser mit vergrössertem Querschnitt abläuft, dem gleichen, der für den inversen Prozess wirksam war. Das Quant (0·228 Volt) des H_2O ist nach der Formel $e^{-\frac{Q}{RT}}$ bei 20° C in jedem 6000. Molekül angeregt. Für den 100fachen Querschnitt, den wir aus dem inversen Prozess schätzten, und den Gewichtsfaktor 3 erweist sich also jeder 20. gaskinetische Zusammenstoss mit H_2O (von 20° C) als wirksam für den Übergang $2\,^3P_0 \rightarrow 2\,^3P_1$.

Für die Gleichgewichtskonzentration $2\,^3P_1 : 2\,^3P_0$ bei Zimmertemperatur ergibt sich somit bei Anwesenheit stark umlagernder Gase der Wert 1 : 2000 gemäss

$$g_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} : g_0 \cdot e^{-\frac{Q_0}{RT}}.$$

Es findet ein häufiges Pendeln von Hg-Atomen zwischen beiden Zuständen statt, die Verweilzeiten verhalten sich wie 1:2000. Die Lebensdauer eines angeregten $(2\,^3P_1)$-Hg-Atoms in 1 mm H_2O wird dann schon auf 10^{-9} sec herabgesetzt.

Ferner ist eine Bemerkung nötig über die Diffusionsvorgänge angeregter Atome. Die Diffusion eines metastabilen Atoms erfolgt nicht nur als Transport des materiellen Teilchens, sondern auch durch Abgabe der Anregungsenergie im Stoss zweiter Art an unerregte Hg-Atome. Der Wirkungs-

[1]) E. Gaviola, Phil. Mag. **6**, 1167. 1928. Vgl. auch H. Klumb und P. Pringsheim, Z. Physik **52**, 610. 1928. [2]) P. D. Foote, Physic. Rev. **30**, 288. 1927. [3]) E. Gaviola, Physic. Rev. **34**, 1373. 1929. [4]) Die Ableitung dieser Beziehungen wird in H. Beutler und W. Eisenschimmel, Z. physikal. Ch. (im Druck) gegeben.

querschnitt dieses Prozesses ist wegen der idealen Energieresonanz sehr gross (trotz des Fehlens von Dipolwechselwirkung), ist aus Versuchen an der sensibilisierten Fluorescenz zum mindestens 100fachen gaskinetischen Querschnitt anzusetzen. Die Berücksichtigung der „Energiediffusion" ergibt, wie demnächst gezeigt wird, eine um Zehnerpotenzen geringere Diffusionskonstante des $2\ {}^3P_0$-Atoms in inerten Gasen als die gaskinetisch berechnete; es tritt eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des Hg ein.

Die Reaktionen des H_2O mit $(2\ {}^3P_1)$-Hg und $(2\ {}^3P_0)$-Hg.

Für die Zersetzung des Wassers unter Bildung von HgH sind die beiden Reaktionen:

$$Hg'\text{-}(2\ {}^3P_1) + H_2O = HgH + OH + 0{\cdot}1\ \text{Volt},$$
$$Hg'\text{-}(2\ {}^3P_0) + H_2O = HgH + OH - 0{\cdot}1\ \text{Volt},$$

in Betracht zu ziehen, wenn man den Umstand berücksichtigt, dass intensive OH-Banden emittiert werden. Wie oben erwähnt, verhalten sich die Konzentrationen der beiden Hg-Zustände bei einigen Millimetern Wasserdruck wie 1:2000; die exotherme Reaktion wird also durch eine geringe Konzentration benachteiligt. Es erhebt sich die Frage, auf welchem Wege hauptsächlich HgH gebildet wird.

Würde die Spaltungswärme des H_2O in H und OH über 5·23 Volt betragen, also für beide Terme eine endotherme Reaktion ablaufen, so würde sich für das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Reaktionen mit einer Differenz Q ($= 0{\cdot}218$ Volt) des Energiebedarfs ergeben:

$$\frac{k_{P_1}}{k_{P_0}} = e^{-\frac{Q}{RT}} \left(\frac{Q}{RT}\right)^{\frac{1}{2}n-1},$$

worin n die Zahl der Freiheitsgrade bedeutet; für H_2O sind drei Freiheitsgrade der Rotation (Schwingung 1850 cm^{-1}) zu den zwei für den Stoss Hg auf H_2O hinzuzufügen. Das Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\frac{k_{P_1}}{k_{P_0}} = \frac{1}{6000} \cdot 8{\cdot}5^{(3/2)} = \frac{1}{240}$$

als Geschwindigkeitsverhältnis beider Reaktionen. Bei dem Konzentrationsverhältnis 2000:1 wird also die Reaktion mit den metastabilen Atomen etwa achtmal schneller ablaufen.

Wenn die Spaltungswärme des H_2O in $H + OH$ kleiner ist als 5·23 Volt, so wird die Reaktion mit metastabilem Quecksilber noch stärker bevorzugt; für unseren Wert 5·1 Volt ergibt sich die 150fache

Ausbeute der $2\,^3P_0$-Atome, für 5·0 Volt [Bonhoeffer und Reichardt[1])] die 2000fache Ausbeute, die bei noch geringeren Werten der Spaltungswärme beibehalten wird.

In diese Rechnung geht die Voraussetzung ein, dass die wirksamen Querschnitte der Reaktion mit H_2O für beide Anregungszustände des *Hg* nahezu gleich sind. Da keine erkennbare Energieresonanz besteht, ist dieser Analogieschluss zum Ablauf der Reaktionen mit H_2 erlaubt (siehe oben S. 408).

Es ergibt sich also, dass die metastabilen *Hg*-Atome die überwiegende Menge an *HgH* bilden.

Über die Ausbeute dieser Reaktion mit H_2O ist noch keine Angabe geschehen, die sich eindeutig an experimentelle Beobachtungen anschliesst. Gaviola[2]) schätzt eine Stossausbeute von 10^{-4} auf Grund von Diffusionsbeobachtungen an den metastabilen Atomen.

Aus dem Konzentrationsabfall längs des Diffusionsweges metastabiler *Hg*-Atome in H_2O von 0·2 mm Druck berechnet Gaviola diese Zahl der Zusammenstösse mit H_2O-Molekülen ohne Energieverlust durch Reaktion („Stösse zweiter Art") unter der Annahme, dass die Wanderung der $(2\,^3P_0)$-*Hg*-Atome in H_2O als gaskinetische Diffusion erfolgt. Diese Voraussetzung ist sicher nicht annähernd erfüllt. Die Reaktionsprodukte *HgH* und *OH* können nämlich in der inversen Reaktion

$$HgH + OH = Hg'\,(2\,^3P_0) + H_2O + 0{\cdot}1 \text{ Volt}$$

metastabile *Hg*-Atome zurückbilden und dadurch werden nach einer Diffusionsstrecke des *HgH* und *OH* wieder metastabile *Hg*-Atome erscheinen. Dieser „Umweg" täuscht eine grössere Diffusionsstrecke des $(2\,^3P_0)$-*Hg* vor.

Andererseits findet die oben erwähnte Diffusion der metastabilen Atome durch Energiezustrahlung statt: Auf 10^4 Stösse mit H_2O (0·02 mm Druck) wird das ursprünglich angeregte $(2\,^3P_0)$-*Hg* schon 30 gaskinetische Stösse auf *Hg* (0·001 mm) ausführen, bei denen Gelegenheit zum Abtausch der Anregungsenergie gegeben ist. Eine Rechnung ergibt, dass infolgedessen auf der von Gaviola gemessenen Halbwertsstrecke statt 10^4 etwa 10^6 bis 10^8 Stösse mit H_2O stattgefunden haben. Aber auch diese Zahl gibt keinen Anhalt für die Ausbeute wegen der erwähnten inversen Reaktion.

Die Auslöschung der Resonanzfluorescenz des *Hg* durch H_2O liefert eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit. Stuart fand die halbe Auslöschung beim Wert von 4 mm H_2O-Druck. Für die Umlagerung in metastabile Atome haben wir oben den 100fachen Stossquerschnitt als wahrscheinlichen Wert bezeichnet. Das entspricht einem „Halbwertsdruck" von 0·015 mm; dieser ergibt bei Anwendung der Stern-Volmerschen Formel auf Stuarts Zahlen nur 0·6% Aus-

[1]) K. F. Bonhoeffer und H. Reichardt, Z. physikal. Ch. **139**, 75. 1928.
[2]) E. Gaviola, Phil. Mag. **6**, 1179. 1928.

löschung der Resonanzfluorescenzen. Fast alle metastabilen Atome müssen also wieder nach dem $2\,^3P_1$-Niveau gelangen und von dort wieder nach dem metastabilen, und so hin- und herpendeln, bis sie endlich ausstrahlen. Erst einer von 20 Stössen auf H_2O kann bei Zimmertemperatur $2\,^3P_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ bewirken, wie oben abgeleitet wurde. Diese Stösse muss also ein $2\,^3P_0$-Atom ohne Reaktion überdauern, und nur auf 160 Prozesse $2\,^3P_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ findet gemäss dem Wert der Auslöschung einmal eine Vernichtung des $2\,^3P_0$-Hg statt. Die Ausbeute der Reaktion beträgt also $^1/_{3000}$, ein Wert, der jenem von Gaviola sehr ähnlich ist. Die Reaktion tritt also nur sehr selten ein, viel weniger häufig (etwa 100mal), als nach dem Energiebedarf zu erwarten wäre. Ein so geringer „sterischer“ Faktor bei einer Reaktion, die der Lösung einer Bindung entspricht, ist recht auffällig[1]).

Wird die Auslöschung der Resonanzfluorescenz durch H_2O ohne jede Berücksichtigung der Mitwirkung von metastabilen Atomen nur der Reaktion Hg-$(2\,^3P_1) + H_2O$ zugeschrieben, so ergibt sich ein (sterischer) Faktor von $^1/_3$ für gaskinetische Radien von Hg und H_2O. Wegen der erheblichen Bildung metastabiler Atome und deren Empfindlichkeit gegen H_2O infolge ihrer höheren Lebensdauer kann der Faktor $^1/_3$ nur die obere Grenze der Wirksamkeit bilden. Eine hohe Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass der Faktor in der Nähe von $^1/_{100}$ liegt, also gleich gross ist wie für die metastabilen Hg-Atome.

Eine Erhöhung des Ausbeutefaktors für $2\,^3P_0$-Atome auf $^1/_3$ wäre nur dann möglich, wenn man die Umlagerungswirkung des H_2O für $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ für unbedeutend hält, was schlecht mit der Resonanzbeziehung der Energie und den vorliegenden Beobachtungen übereinstimmt. Diese Annahme führt auch zu einem Widerspruch mit den Experimenten von Klumb und Pringsheim über die Absorption der 4047-Linie im bestrahlten Resonanzgefäss, dem H_2O zugesetzt ist, wie kurz ausgeführt sei.

Wir nehmen an, eine gleiche Absorption der 4047-Linie entspreche gleichen Konzentrationen der $(2\,^3P_0)$-Hg-Atome, unabhängig davon, ob N_2 oder H_2O geringer Drucke im Resonanzgefäss vorhanden sind. Es liegt eine grosse Reihe von Beobachtungen von Klumb und Pringsheim vor, welche die Absorptionsbeziehungen der 4047-Linie eingehend geprüft haben.

Die Konzentration der metastabilen Atome ist durch das Produkt der pro Sekunde erzeugten Atome mit ihrer Lebensdauer gegeben. Die Anzahl der er-

[1]) Vgl. hierzu M. Polanyi, Z. Elektrochem. **35**, 561. 1929. Die Ursache dieser geringen Ausbeute könnte auch im Bedarf einer Aktivierungswärme beruhen.

zeugten ist zunächst proportional der absorbierten Intensität an 2537-Å-Licht, das $2\,^3P_1$-Atome bildet; zwischen diesen und $2\,^3P_0$-Zuständen findet bei stark „umlagernden" Gasen ein Pendeln statt, dessen Ende erst infolge einer Auslöschung durch Reaktion (oder seltener durch Rückkehr des *Hg* in den Grundzustand oder Ausstrahlung) erfolgt. Die von Asada, Ladenburg und Tietze definierte Lebensdauer ist die mittlere Dauer dieses Pendelns, deren Produkt mit der Anzahl der pro Sekunde erzeugten $2\,^3P_1$-Atome die Konzentration an $2\,^3P_0$-Atomen bedeutet.

Bei gleicher Einstrahlungsintensität in zwei Resonanzgefässe mit 4 mm H_2O bzw. 30 mm N_2, den Stuartschen Halbwertsdrucken, ist auch die Reemission in beiden Fällen gleich. Nach Klumb und Pringsheim ergibt N_2 (30 mm) eine 50%ige, H_2O (4 mm) eine 8%ige Absorption der 4047-Linie; bei Verminderung der Einstrahlung auf 4% ihres Wertes zeigt N_2 (30 mm) auch 8%ige Absorption. Damit wird sicher im N_2 die Konzentration an $2\,^3P_0$-*Hg* auf 4% des ursprünglichen Wertes herabgesetzt. Die Konzentrationen bei beiden Halbwertsdrucken verhalten sich also wie 25 : 1, und da die Zahlen der erzeugten $2\,^3P_1$ gleich sind, müssen sich die Lebensdauern der $(2\,^3P_0)$-*Hg* wie 25 : 1 verhalten.

Für die Lebensdauer liegt der von Asada[1]) aus dem Anklingleuchten beobachtete Wert $1 \cdot 10^{-3}$ sec in 1 mm N_2 vor. Aus den Versuchen von Pool[2]) lassen sich (wegen zahlreicher experimenteller und rechnerischer Bedenken) nur die Verhältniszahlen der Lebensdauern bei verschiedenen N_2-Drucken verwenden, so lange das Verhältnis nicht stark von Eins abweicht. Er findet für 30 mm N_2 die 3fache Lebensdauer wie für 1 mm; wir setzen diese also für 30 mm N_2 zu $3 \cdot 10^{-3}$ sec.

Damit ergibt sich in 4 mm H_2O die Lebensdauer ($^1/_{25}$ des N_2) zu $1 \cdot 10^{-4}$ sec. In dieser Zeit haben infolge einer Stosszahl von $3 \cdot 10^7$ sec 3000 Stösse des H_2O auf *Hg'* stattgefunden.

Die Stossausbeute ergibt sich auch nach dieser Berechnung zu $^1/_{3000}$ der gaskinetischen Stosszahl.

Das Gewicht aller dieser Betrachtungen halten wir für genügend gross, um als Bildungsweise des *HgH* die Reaktion:

$$(2\,^3P_0)\text{-}Hg + H_2O = HgH + OH - 0{\cdot}1 \text{ Volt}$$

in überwiegender Ausbeute gegenüber der exothermen Reaktion des $(2\,^3P_1)$-*Hg* anzunehmen.

Reaktionsquerschnitt und Drehimpuls.

Der Ausbeutefaktor der Reaktion ist sehr gering, es liegt also keine Veranlassung vor, einen erhöhten Reaktionsquerschnitt anzunehmen. Damit ist der Drehimpuls der Translationsbewegung *Hg* gegen H_2O klein, er erreicht nach der Formel (15)[3]) nur die Werte der thermischen Rotation. Eine Rotationsenergie für das gebildete Molekül *HgH* kann aus der Reaktionsenergie (endothermer Prozess)

---

[1]) T. Asada, Physikal. Z. **29**, 708. 1928. [2]) M. L. Pool, Physic. Rev. **33**, 22. 1929. [3]) Vgl. die vorangegangene Arbeit.

nicht entnommen werden. In Übereinstimmung damit wird an den auftretenden HgH-Banden ein Überwiegen der Terme mit kleiner Rotationsquantenzahl beobachtet (siehe Fig. 1b).

In der vorangehenden Arbeit ist abgeleitet worden, dass der Wirkungsquerschnitt für endotherme Reaktionen $A + BC = AB + C$ klein ist, wenn Translationsenergie eingebaut wird, unbestimmbar, wenn Rotationsenergie Verwendung findet. Am Beispiel der Reaktion $Hg' + H_2O = HgH + OH - 0{\cdot}1$ Volt ist jedenfalls ein kleiner Wirkungsquerschnitt experimentell bewiesen worden.

Die Anregung des *HgH*.

Die Banden des HgH können nur dann in Emission erscheinen, wenn das aus den beiden behandelten „Primärreaktionen"

$$Hg' + H_2 = HgH + H \quad \text{und} \quad Hg' + H_2O = HgH + OH$$

gebildete HgH weiterhin eine Anregung erfährt, da die Emissionsenergie etwa 3 Volt beträgt.

Als Energiequelle der Anregung kommt nur die Einstrahlung der Linie 2537 Å in Betracht, wie mittels Einschaltung von Lichtfiltern zwischen Lampe und Reaktionsgefäss festgestellt wurde. Die naheliegende Auffassung ist daher, die HgH-Banden als „sensibilisierte Fluorescenz" anzusprechen, die durch Energieübertragung von Stössen seitens angeregter Hg-Atome erscheint. Dabei wird man den metastabilen Hg-Atomen wegen ihrer höheren Konzentration die wesentliche Rolle zuschreiben.

Die Energie von 4·64 Volt liefert in überwiegender Intensität die Emission des Bandensystems, das dem Übergang vom $^2\Pi_{1/2}$-Zustand mit 0 Schwingungsquanten zu den 4 Schwingungszuständen des Grundzustands $^2\Sigma$ zugeordnet ist. Die Anregungsenergie beträgt nach Hulthen 3·05 Volt. Die von höheren Anregungstermen emittierten Banden sind von geringerer Intensität und reichen bis 2800 Å. Deshalb muss man die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass zunächst ein höherer Term des HgH mit einer Energie, die nahe bei den zur Verfügung gestellten 4·64 Volt (2655 Å) gelegen ist, die Energie im „Resonanzstoss" aufnimmt, und dass dieser Term durch Ausstrahlung nach dem oberen Term der beobachteten Banden übergeht. Die Wellenlänge dieser vermuteten Strahlung berechnet sich als Differenz 4·64—3·05 Volt zu 7900 Å. Es wurden Versuche angestellt, um in diesem Bereich eine Bandenemission des Resonanzgefässes auf sen-

sibilisierten (Krypto- und Neocyanin) Platten nachzuweisen, die erfolglos verliefen. Dagegen wurden in einer wassergekühlten Quecksilberlampe, der etwa 2 mm Wasserstoff zugesetzt war, zahlreiche Banden im äussersten Rot (7000 bis 9000 Å) aufgefunden, so dass Terme des *HgH* in der fraglichen Höhe wohl anzunehmen sind. Es besteht also die Möglichkeit, dass die primär im Resonanzgefäss angeregten Terme bei etwa 4·6 Volt wesentlich den 3-Volt-Term durch Ausstrahlung erreichen, dass aber die Empfindlichkeit der sensibilisierten Platten bei 8000 Å noch zu gering ist für den photographischen Nachweis dieses Übergangs im Resonanzgefäss.

Die Aufnahmen der *HgH*-Banden (Fig. 1a und 1b) zeigen einen deutlichen Unterschied der Intensitätsverteilung auf die Rotationsquanten, so dass, wie oben erwähnt, die aus H_2 erzeugten *HgH*-Banden

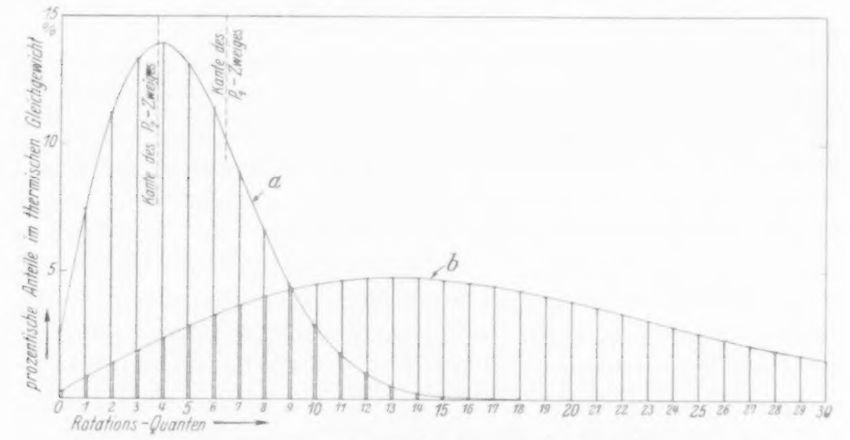


Fig. 2. Zustands-Summe des *HgH* *a*) für 293° und *b*) für 2930° abs.

grosse Werte der Rotation, die aus H_2O erzeugten nur geringe aufweisen. Falls der ausstrahlende Term von höheren, durch Stoss angeregten, erst mittelbar durch Ausstrahlung erreicht wird, war in dem höheren infolge der Auswahlregel $\Delta j = 0 \pm 1$ die gleiche Intensitätsverschiedenheit je nach der Erzeugungsreaktion vorhanden. Die anregenden Stösse schrieben wir in beiden Fällen dem $(2\ {}^3P_0)$-*Hg* zu. Da also dieses Reagens beide Male gleich ist, versuchten wir die Verschiedenheit der Produkte auf Unterschiede im primär gebildeten *HgH* zurückzuführen.

Wir geben im Diagramm (Fig. 2) die Verteilung der Rotationen des *HgH* im thermischen Gleichgewicht bei 293° und 2930° K.

Diese sind berechnet als PLANCKsche Zustandssumme nach der Formel

$$Q = g_0 \cdot e^{-\frac{j_0(j_0+1)\cdot B}{kT}} + g_1 \cdot e^{-\frac{j_1(j_1+1)\cdot B}{kT}} + g_2 \ldots$$

Darin bedeuten: j_0, j_1, j_2 die Rotationszahlen 0, 1, 2; g_0, g_1 die statistischen Gewichte ($g_n = 2j_n + 1$); $B = \frac{h^2}{8\pi^2 J}$; J = Trägheitsmoment; k = BOLTZMANNsche Konstante = $1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$ Erg. Durch Einsetzen des Wertes für J ($= 5{\cdot}14 \cdot 10^{-16}$ g · cm²) und Ausrechnung erhält man schliesslich die prozentualen Anteile der einzelnen Rotationsterme an der Gesamtmenge. Die Fig. 2 benutzt als Abszisse die Rotationsquantenzahlen, als Ordinate die prozentischen Anteile. Es sind ausserdem die Stellen beim vierten und sechsten Rotationsquant markiert, an denen die Kanten der P_1- und P_2-Zweige gelegen sind.

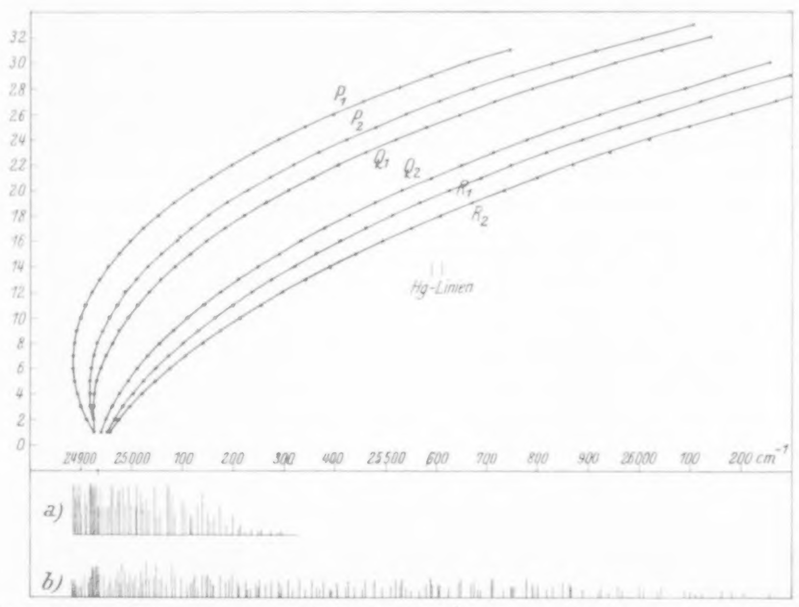


Fig. 3. Fortrat-Diagramm der *HgH*-Bande 4017 Å. *a*) Schematische Bande für 293° K *b*) für 2930° K.

Es zeigt sich ein ausgesprochenes Maximum der Häufigkeit der Zustände mit kleiner Rotation ($j = 4$) für $T = 293°$ K; 93% aller Moleküle besitzen Quantenzahlen unter 10. Dagegen tritt für $T = 2930°$ K ein nur flaches Maximum bei $j = 13$ auf. Die Emissionsintensität der Rotationslinien ist der Anzahl der Moleküle im betreffenden Term

weitgehend proportional, da die Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Rotationsterme gleich sind, solange nicht Besonderheiten, wie Entkopplung des Elektronenspins oder AUGER-Effekt eine Rolle spielen.

In Fig. 3 ist ein Fortratdiagramm der HgH-Bande 4017 Å nach den Wellenzahlen von HULTHEN entworfen. Deutlich ist sichtbar, wie an der Bandenkante nur kleine Rotationszahlen auftreten. Die Kombination der Häufigkeit der Terme nach Fig. 2 für 293° und 2930° K gemäss den Intensitätszahlen, die für das Verhältnis der einzelnen Zweige aus den Messungen von KAPUSCINSKY und EYMERS[1]) ableitbar sind, mit der Fortratparabel ergibt zwei „schematische Banden", die am Fuss der Fig. 3 gezeichnet sind: Die Fortratparabel ergibt die Abszisse der einzelnen Bandenlinie in cm^{-1}, die Häufigkeit des Ausgangsterms multipliziert mit der Zweigintensität die Länge des die Bandenlinie darstellenden Striches.

Die „schematischen Banden" für 293° und 2930° K entsprechen weitgehend den Abbildungen in Fig. 1b und 1a der HgH-Banden aus H_2O bzw. H_2. Ob diese Verteilung dem gebildeten HgH schon ursprünglich zukommt oder erst durch Stösse sich eingestellt hat, ist nun zu überlegen.

Änderung der Rotationsquantenzahl des HgH durch Stösse in der Zeit zwischen Bildung und Anregung.

Bei unserer Reaktionsfolge entsteht das HgH unangeregt; es ist also vielen (schätzungsweise mehr als 10^3) Stössen des H_2O ausgesetzt, bei denen der Drehimpuls sich ändern könnte. Da aber nur eine geringe Rotation des HgH bei der Bildung aus H_2O zu erwarten ist, weil keine Energie dafür verfügbar ist und vermutlich auch kein Drehimpuls, entsteht das HgH in den Rotationen des thermischen Gleichgewichts und es ist auch keine Änderung dieses Zustands durch Stösse des H_2O möglich. Dieselbe Fluorescenzbande des HgH aus der Reaktion mit H_2 zeigt die Intensitätsverteilung einer extrem hohen Temperatur, wie aus Fig. 3b ersichtlich ist. Da die thermische Energie der Rotation um das etwa 10fache übertroffen wird, ist es unmöglich, dass dieser Wert nachträglich infolge von Stössen erreicht wurde: er muss den nascenten Molekülen schon angehört haben und es ist bemerkenswert, dass dieser Rotationsüberschuss nicht zum thermischen Gleichgewicht abgebaut wird. Bei einem Druck des N_2 von 2 mm

[1]) W. KAPUSCINSKY und J. G. EYMERS, Z. Physik 54, 246. 1929.

und einer Konzentration der $(2\,^3P_0)$-Hg, die wir optimistisch zu 1% des normalen Hg[1]) annehmen wollen, wird ein HgH-Molekül erst nach 10^5 Stössen mit N_2 auf ein $(2\,^3P_0)$-Hg treffen, und wenn wir für diese Energieübertragung (wieder optimistisch) den 100fachen Querschnitt ansetzen, so sind doch im Mittel 10^3 Stösse auf N_2 geschehen.

Eine Milderung erfährt diese Schwierigkeit dadurch, dass man annehmen kann, das HgH entstehe primär mit noch grösseren Rotationszahlen. Zu ungefähr 30 Quanten reicht die Energie aus, und das beobachtete Maximum bei 15 bis 20 Quanten ist vielleicht nur der Rest, das Zwischenstadium vor Einstellung des thermischen Gleichgewichts.

Für den Übergang von Drehimpuls beim Stoss liegen bisher nur wenige Beobachtungen vor, und diese beziehen sich auf den Stoss von Molekülen auf Atome, also auf die Umwandlung in Translationsenergie bzw. Drehimpuls der Translation.

R. W. Wood und F. W. Loomis[2]) haben etwa 4 mm Helium zu Jod zugesetzt, das sie zur Resonanzfluorescenz anregten. Die Stosszahl des He auf angeregtes J_2 beträgt dann $1 \cdot 10^8$ pro Sekunde, so dass also in der Lebensdauer dieser Moleküle von $1 \cdot 10^{-8}$ sec[3]) im Mittel ein Stoss stattfindet. Der mittlere Drehimpuls bei einem solchen Stoss beträgt nach Formel (11) der vorangehenden Arbeit 18 Quanten. Dieser Wert könnte also im Mittel aus der Translationsbewegung entnommen werden. Die Aufnahme von Wood und Loomis zeigt, dass neben den Rotationsdubletts der Vakuumresonanz des J_2 am intensivsten die Linien auftreten, die den kleinsten erlaubten Änderungen entsprechen, also um $\Delta j = \pm 2, \pm 4, \pm 6$. Die zur Änderung um 4 Quanten ($j = 34 \rightarrow j = 30$) gehörige Energie beträgt weniger als 1 Millivolt. Die verhältnismässig geringe Änderung der Rotation wird etwas grösser, wenn sich beim Stoss gleichzeitig das Schwingungsquant ($26 \rightarrow 25$) ändert; dieses letztere wechselt aber höchstens um 2. Die rotierenden J_2-Moleküle zeigen also eine beträchtliche Stabilität gegenüber den Stössen.

Eine weitere Beobachtung wurde schon oben erwähnt[4]): Wasserstoff vermag nicht Hg von $2\,^3P_1$ nach $2\,^3P_0$ umzulagern, obgleich er diese Energie beim Übergang von $1 \rightarrow 5$ Rotationsquanten mit einer Resonanzschärfe von 1·0 Millivolt aufnehmen könnte. Die Überschlagsrechnung der Beobachtungsgenauigkeit ergibt, dass nicht 10% der gaskinetischen Stösse in diesem Sinne wirksam sind.

Ferner haben Kallmann und London[5]) die Intensitätsverteilung in den Lyman-Banden, die durch Stösse angeregter Argonatome auf H_2 verursacht werden, unter der Annahme geringen Wechsels der Rotationsquantenzahl des H_2 erklären

1) H. Beutler und B. Josephy, Z. physikal. Ch. **139**, 482. 1928. H. Beutler und E. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 233. 1929. 2) R. W. Wood und F. W. Loomis, Phil. Mag. **6**, 231. 1928. 3) H. H. Hupfeld, Z. Physik **54**, 484. 1929. 4) H. Beutler, Physikal. Z. **29**, 893. 1928. 5) H. Kallmann und F. London, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 207. 1929.

können. Selbst bei diesem Übergang, bei dem der Elektronenzustand und die Schwingungszahl ($\varDelta n = 3$) wechselt, ist also die Rotation recht stabil.

Der Drehimpuls aus der Rotation des Moleküls kann also beim Stoss nur schwer in Translation und umgekehrt umgewandelt werden, nur ± 4 tritt häufig auf, und die dabei umgesetzten Energiebeträge überschreiten nicht 1 Millivolt. In unserem Falle liegt ein Stoss zwischen zwei Molekülen vor, *HgH* und N_2, die beide Drehimpuls als Rotation aufnehmen können. Aber die Trägheitsmomente beider Moleküle sind sehr verschieden; Rasetti[1]) hat für N_2 (aus dem Raman-Effekt) $B_0 = 1{\cdot}992$ ($\pm 0{\cdot}005$) cm^{-1} bestimmt, der entsprechende Wert für *HgH* beträgt 5·39 cm^{-1}. Es sei der Übergang des *HgH* zwischen hohen Rotationsquantenzahlen in seiner Wirkung auf N_2 im Normalzustand untersucht.

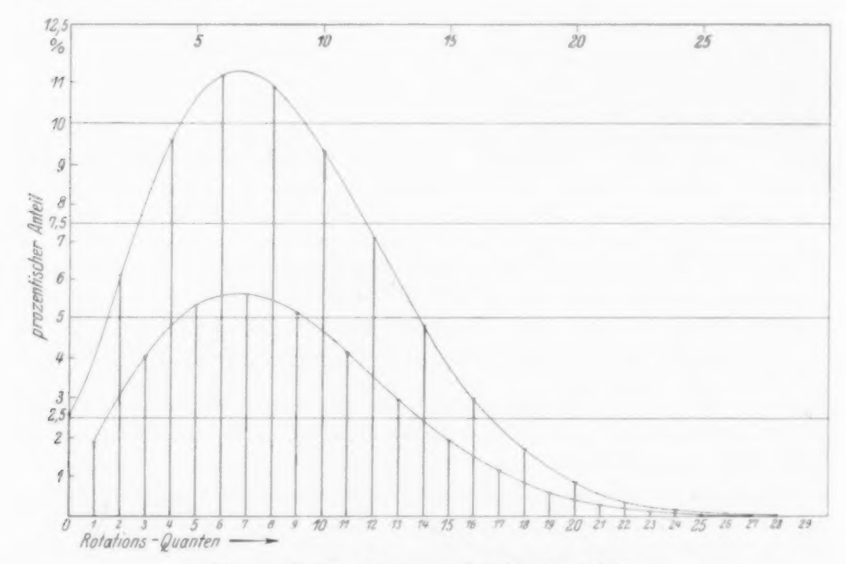


Fig. 4. Zustandssumme des N_2 für 20° C.

Die Zustandssumme der Rotationen des N_2 kann mit Hilfe des Wertes für das Trägheitsmoment aufgestellt werden; nach Massgabe der Bandenspektren erhalten die geradzahligen Rotationsterme den statistischen Gewichtsfaktor 2, die ungeradzahligen 1. Das Diagramm ist in Fig. 4 wiedergegeben. Als Abszissen sind die Quantenzahlen aufgetragen, als Ordinaten die prozentischen Anteile im Gleichgewicht

---

1) F. Rasetti, Physic. Rev. **34**, 367. 1929.

bei 20° C. Über 15 Rotationsquanten sind in 9 %, über 20 nur in 2 % der Gesamtmenge vorhanden. Der Drehimpuls des Stosses *HgH* auf N_2 beträgt nach Formel (11) 30 Rotationsquanten im Mittel; von diesem Drehimpulsreservoir der Translation wird nur geringer Gebrauch gemacht, und nur sehr kleine Energiebeträge gehen über. Die energetischen Verhältnisse bei gleichzeitiger Veränderung der Rotationen des *HgH* und des N_2 sind an Hand der Fig. 5 zu überblicken.

Als Ordinate sind die Energiewerte in Millivolt aufgetragen, die der Veränderung der Rotation entsprechen. Es sind ganz links die Werte für die Abgabe eines Rotationsquants des *HgH* angegeben, die Zahl 30 (bei 40 Millivolt) bedeutet also, dass 40 Millivolt beim Wechsel der Rotation des *HgH* von 30 auf 29 Quanten verfügbar werden; entsprechend werden 15 Millivolt frei beim Übergang 11 → 10 Rotationsquanten. Weiterhin sind rechts die Energiewerte für die Zunahme der Rotation des N_2 aufgetragen; nebeneinander für $\Delta j = +2, +6, +8, +10, +12$. Die Höhe auf der Millivoltordinate gibt jedesmal an, wieviel Energie das mit der angeschriebenen Quantenzahl rotierende N_2-Molekül bedarf, um einen Übergang von $\Delta j = +2, +4 \ldots$ Quanten auszuführen. Z. B. erfordert nach dieser Darstellung der mit 10 Quanten rotierende N_2 etwa 11 Millivolt für den Übergang nach 12 ($\Delta j = 2$), 25 Millivolt für den Übergang nach 14 ($\Delta j = 4$), 40 Millivolt für den nach 16 ($\Delta j = 6$). Die wagerechten Striche neben den j-Werten geben ihrer Länge nach den Prozentanteil des betreffenden Rotationsterms im 20° C-Gleichgewichtszustand an.

Wir betrachten nun z. B. den Übergang des *HgH* von 30 nach 29 Quanten und sehen an der Fig. 5, wie der Stickstoff diese Energie von 40 Millivolt am besten als Rotation aufnehmen kann. Für einen Sprung von $\Delta j = 2$ im N_2 wären nur hohe Rotationsterme geeignet, die bei 20° C nicht auftreten. 27 bis 31 Rotationsquanten sind nur zu insgesamt 0·01 % vertreten, auch dann müssen noch 10 Millivolt in Translation übergehen. Für $\Delta j = 4$ sind innerhalb ± 2 Millivolt (die sich in Translation umwandeln müssen) nur die Terme $j = 17$ und $j = 18$ mit 1·15 % bzw. 1·7 % Anteil fähig, für $\Delta j = 6$ der Term $j = 10$ mit 9·3 %, für $\Delta j = 8$ nur $j = 5$ und $j = 6$ mit 5·3 % und 11·2 %; $\Delta j = 10$ nur $j = 3$ mit 4·05 % und $\Delta j = 12$ nur $j = 0$ mit 1·3 %. Es genügt dann die Annahme, dass eine Änderung um $\Delta j \geqq 6$ nur bei jedem 10. Stoss etwa möglich ist, um die Abnahme des *HgH* von 30 → 29 Quanten auf die Stosswahrscheinlichkeit von $^1/_{20}$ zu bringen. Da noch eine günstige gegenseitige Richtung der Drehsinne beider Moleküle (N_2 und *HgH*) erforderlich ist, kommt weiterhin der Faktor $^1/_2$ hinzu.

Führt man diese Abschätzung für die Abnahme der übrigen Rotationen des *HgH* stufenweise von 29 → 28, 28 → 27 ... → 20 durch, so ergeben sich so günstige Ausbeuten wie für j von 30 → 29 (an der Figur erkenntlich) nur noch für 26 → 25,

25 -> 24 und für 22 -> 21 Quanten, die übrigen Stufen sind noch stärker benachteiligt. Weiterhin ist leicht zu sehen, dass ein Wechsel des *HgH* um mehr als 1 Rotationsquant noch schwieriger vollzogen werden kann, wenn der angenommene Mechanismus gewahrt bleiben soll, dass nämlich nur etwa 2 Millivolt gut in Translationsenergie umgesetzt werden und nur etwa vier Drehimpulse gut aus ihr entnommen bzw. an sie abgegeben werden sollen.

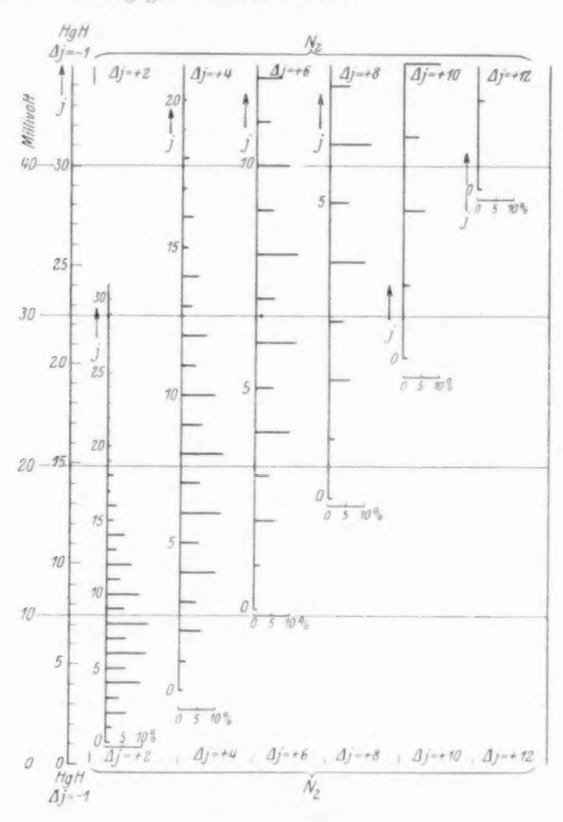


Fig. 5. Diagramm für die Energieumsetzung bei gleichzeitiger Änderung der Rotation des *HgH* (um $\Delta j = -1$) und des N_2 (um $\Delta j = +2, +4, +6, +8, +10, +12$).

Wir fassen also zusammen: Der Abbau der Rotationsquanten des *HgH* durch Stösse aus N_2 ist ein langsamer Prozess, denn:

1. Die Rotationsterme des N_2, die im thermischen Gleichgewicht häufig sind, müssten einen grossen Wechsel der Rotationsquantenzahl erleiden; ausserdem liegen dafür die Werte sehr wenig dicht auf der Energieachse, so dass stets mehrere Millivolt in Translationsenergie umgesetzt werden müssten.

2. Die Rotationsterme des N_2, die die Energie des HgH unter geringer Rotationsänderung aufnehmen könnten, sind im thermischen Gleichgewicht sehr selten.

So ist die zunächst auffallende Erscheinung der hohen Rotationsquanten des HgH nach so vielen Stössen auf N_2-Moleküle in Übereinstimmung mit bisherigen Beobachtungen auf diesem Gebiet.

Zusammenfassung.

Es werden die Erscheinungen behandelt, die sich bei Umsetzung von Wasserstoff (mit oder ohne Stickstoffzusatz) und von Wasserdampf mit angeregten Quecksilberatomen zeigen.

Die quantitativen Resultate der Beobachtungen über:

1. die Auslöschung der Resonanzfluorescenz (Stuart);

2. die Absorption der Linie 4047 Å in einer mit diesen Gasen versetzten Hg-Resonanzzelle (Klumb und Pringsheim, Gaviola);

3. die Diffusion metastabiler Hg-Atome in der mit H_2O versetzten Hg-Resonanzzelle (Gaviola);

4. die sensibilisierte Fluorescenz (nach Cario und Franck) an dem System $Hg+Na$ bei Zusatz von H_2 und N_2;

5. die Intensitätsverteilung in der Rotationsstruktur von HgH-Banden, die aus der Resonanzzelle bei Anwesenheit von H_2 $(+N_2)$ oder H_2O (nach Gaviola und Wood) emittiert werden, bei Variation der Gasdrucke;

werden verglichen und zum Teil abgeleitet.

Die Ergebnisse dieser verschiedenen Versuchsführungen stützen sich gegenseitig und lassen als Elementarprozesse die Reaktionen aufstellen:

1. $Hg(2\,^3P_0)+H_2=HgH+H+0{\cdot}62$ Volt verläuft mit dem etwa achtfachen gaskinetischen Querschnitt und liefert stark rotierende HgH-Moleküle (mit etwa 20 Quanten);

2. $Hg(2\,^3P_0)+H_2O=HgH+OH-0{\cdot}1$ Volt verläuft nur bei jedem etwa 3000. gaskinetischen Stoss (viel seltener als die Deckung des Energiebedarfs berechnen lässt) und liefert gering rotierende HgH-Moleküle (mit dem Häufigkeitsmaximum bei etwa 4 Rot.-Quanten).

Diese Reaktionen bilden ein Beispiel für die kürzlich abgeleiteten Sätze über die Beziehungen zwischen Reaktionswirkungsquerschnitt, Wärmetönung und Rotationen bei Elementarprozessen.

Weiterhin wird das Ergebnis gewonnen, dass die „Umlagerung" des Hg vom $2\,^3P_1$- in den $2\,^3P_0$-Term durch H_2 nicht bewirkt wird,

durch N_2 (bei Zimmertemperatur) mit dem etwa fünffachen, durch H_2O mit dem etwa 100fachen gaskinetischen Querschnitt. Das Konzentrationsverhältnis $2\ ^3P_1 : 2\ ^3P_0$ beträgt in bestrahltem Hg bei Anwesenheit „stark" umlagernder Gase 1:2000.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie deren Elektrophysikausschuss für die bei deren Durchführung gewährte Unterstützung bestens gedankt. Ferner danken wir der Zeiss-Ikon AG. auch an dieser Stelle für die ständige Lieferung ihres hochempfindlichen Nox-Films, der Osram-Gesellschaft für reinen Stickstoff.

Über die spezifische Wärme des Stickoxyduls, Ammoniaks und Fluorwasserstoffs von 10° abs. aufwärts.

Von

K. Clusius, K. Hiller und J. V. Vaughen.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 30.)

Die spezifischen Wärmen des Stickoxyduls, Ammoniaks und Fluorwasserstoffs werden von 10° abs. an aufwärts gemessen. Unterhalb von 18° abs. lässt sich beim Stickoxydul eine Wiedergabe der Messungen mit einer Debye-Funktion $\Theta = 126$ erzielen. Das T^3-Gesetz kann für Ammoniak bestätigt werden; unterhalb 20° abs. werden für dieses Gas die Beobachtungen durch die Beziehung $C_p = 4{\cdot}73 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$ dargestellt. Das Verhalten des Fluorwasserstoffs legt auch im festen Zustand die Annahme von Assoziation nahe. Die Dampfdruckkonstante des Stickoxyduls wird zu $0{\cdot}857 \pm 0{\cdot}07$ ermittelt, während aus statistischen Überlegungen der Wert 0·695 folgt.

In der nachstehenden Arbeit werden spezifische Wärmen von Stickoxydul, Ammoniak und Fluorwasserstoff mitgeteilt. Da beim Kohlendioxyd eine geringe, aber wohl ausserhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung zwischen der Dampfdruckkonstante und der chemischen Konstante[1]) festgestellt wurde, war eine analoge Untersuchung beim Stickoxydul von besonderem Interesse. Die Moleküle beider Gase haben zunächst rein strukturell sehr grosse Ähnlichkeit, da sie als völlig gestreckt anzusehen sind. Ihre Verwandtschaft im allgemeinen physikalischen Verhalten tritt uns auch entgegen, wenn wir die nahe beieinander liegenden Siedepunkte betrachten und bemerken, dass ihre Tripelpunktsdrucke im Vergleich mit anderen in der Nähe siedenden Gasen ungewöhnlich hohe Werte aufweisen. Die früher von Eucken und Karwat[2]) gemessenen spezifischen Wärmen des Ammoniaks bedurften nach tiefen Temperaturen zu einer Ergänzung; bei höheren Temperaturen war eine Nachprüfung einiger Werte angezeigt. Die spezifischen Wärmen des Fluorwasserstoffs wurden in Analogie zu den anderen Halogenwasserstoffen untersucht, zumal sich die Gelegenheit bot, die Messungen an einem sehr reinen und sorgfältig hergestellten Präparat durchzuführen.

Die Versuche konnten in der von einem von uns früher ausführlich beschriebenen Apparatur[3]), die sich durchaus bewährt hatte,

[1]) A. Eucken, Physikal. Z. **30**, 818. 1929. [2]) Eucken und Karwat, Z. physikal. Ch. **112**, 467. 1924. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **3**, 41. 1929.

ohne weiteres durchgeführt werden. Es war nur von Wichtigkeit, eine möglichst günstige Calorimeterkonstruktion zu wählen, da die früheren Versuche ergeben hatten, dass oberhalb von 100° abs. selbst bei einem Kupfercalorimeter leicht Überhitzung eintritt, wenn die Energiezufuhr von der Oberfläche her erfolgt. Da diese Unregelmässigkeit eventuell zu Energieverlusten führt, wodurch zu hohe spezifische Wärmen vorgetäuscht werden, wurde der Heizdraht — wie gelegentlich schon früher — bei den Stickoxydul- und Ammoniakmessungen ins Innere verlegt, während der Temperaturmessdraht auf der Oberfläche des Calorimeters verblieb. Diese Massnahme gewährte bis zu den höchsten in Frage kommenden Temperaturen einen vollkommen gleichmässigen Temperaturgang und die Sicherheit, dass alle Heizenergie wirklich zur Erwärmung des Calorimeters verbraucht wurde. Die Messresultate zeigten dementsprechend bei allen Temperaturen eine nur unbedeutende Streuung gegenüber dem wahrscheinlichsten Wert.

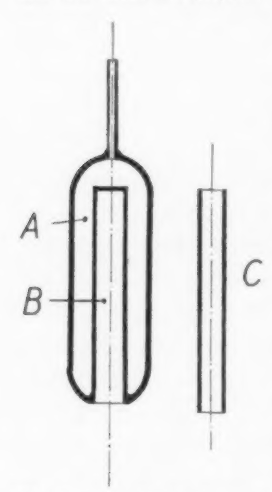


Fig. 1. Stahlcalorimeter für tiefe Temperaturen.

2. Das zur Stickoxydulmessung benutzte Calorimeter ist in Fig. 1 dargestellt. Eine kleine Stahlbombe *A* ist unten aufgeschnitten; in die Öffnung ist koaxial ein am anderen Ende verschlossenes Stahlrohr *B* eingeschweisst. Ein zylindrischer Kupferdorn *C*, der ohne Spiel in *B* eingeschoben werden kann, trägt auf seiner Oberfläche eine schraubengangartige Nut, die den Heizdraht aufnimmt. Der Dorn und das Innere des Calorimeters werden mit Terpentinlack bestrichen und zusammengeschoben, wobei der überschüssige Lack herausquillt. Da die hauchdünne Lackschicht auf der Oberfläche des Dorns vor der Einwirkung der Luft geschützt ist, findet hier eine Erhärtung nicht statt. Die beiden Calorimeterteile sind also mit einer gewissen Elastizität vereinigt, die bis zu den tiefsten Temperaturen einen guten thermischen Kontakt bedingt. Zum Einfüllen der Gase wurde eine Kapillare aus Contracid von 0·8 mm Aussendurchmesser und 0·2 mm Wandstärke verwendet, welche die Vorteile geringer Wärmeleitfähigkeit mit grosser Haltbarkeit vereinigt. Das fertige Calorimeter wog etwa 35 g und hatte ein verfügbares Volumen von 5 bis 6 cm³.

Die Oberfläche des Calorimeters war mit einem feinen Bleidraht versehen; von der Verwendbarkeit dieses Thermometers haben wir uns erst kürzlich dadurch überzeugt, dass wir es zwischen 20° und 80° abs. mit einem Platinthermometer verglichen[1]). Es wurde gute Übereinstimmung der Temperaturangaben gefunden, wenn das *Pt*-Thermometer mittels einer von HENNING angegebenen Korrektionsformel[2]) auf einen von K. ONNES und TUYN[3]) durchkalibrierten *Pt*-Draht umgerechnet wurde. Auch die Konstanz des Nullwiderstands liess nach genügender Alterung nichts zu wünschen übrig:

Datum	Nullwiderstand	Behandlung
16. 8. 29	$607 \cdot 3_8$ Ohm	
18. 8. 29		Abkühlung mit festem H_2
22. 8. 29	$607 \cdot 5_1$ „	
23. 8. 29		„ „ „ „
24. 8. 29	$607 \cdot 5_1$ „	

Der α-Wert des Drahtes war von der Grössenordnung $1 \cdot 10^{-4}$ und wurde berücksichtigt.

Zwischen 10° und 30° abs. wurden die Ammoniakmessungen in einem dem eben beschriebenen ähnlichen Calorimeter aus Kupfer vorgenommen. Bei den hohen Temperaturen verwendeten wir jedoch ein Glascalorimeter (Fig. 2), um jede Möglichkeit einer Verunreinigung durch das Gefässmaterial auszuschliessen. In einer kleinen dünnwandigen Glasbirne *A* (etwa 10 cm³) befindet sich eine durch Stützen zentrierte gläserne Heizpatrone *B*. Diese besteht aus einem sehr dünnwandigen mit Wasserstoff gefüllten Glasröhrchen, das ein Glimmerkreuz mit dem Heizdraht enthält; die Stromzuführung geschieht durch zwei dicke Platindrähte, die durch beide Glasoberflächen durchgeschmolzen sind. Als Temperaturmessdraht ist auf der Oberfläche ein physikalisch reiner Platindraht aufgeklebt; seine Eichung erfolgte bei flüssiger Luft mit einem

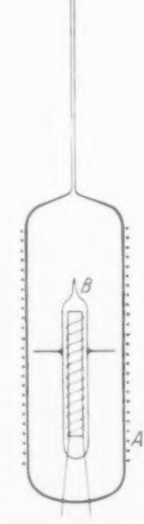


Fig. 2. Glascalorimeter für flüssige und feste aggressive Gase.

[1]) CLUSIUS und VAUGHEN, Z. Kälteind. **36**, 215. 1929. [2]) Naturw. **16**, 617. 1928. [3]) K. ONNES und TUYN, Comm. Leiden, Suppl.-Bd. **58**. 1926.

O_2-Dampfdruckthermometer. Eine Umrechnung auf einen Normaldraht fiel fort, da exakt der nach den P.T.R.-Tabellen zu erwartende Wert gefunden wurde:

Datum	Nullwiderstand	Behandlung
10. 6. 29	183·3₆ Ohm	
12.—14. 6. 29		3 mal abgekühlt auf 80° abs. Eichung bei 80·23°; gefunden 37·247 Ohm = 80·22°
16. 6. 29	183·4₂ „	

Der Fluorwasserstoff befand sich in einem etwa 7 cm³ fassenden Gefäss aus Silber, dessen Inneres zur Beschleunigung des Temperaturausgleichs mit einem an die Wände angeschmolzenen Silberkreuz versehen war[1]). Der Heizdraht war zugleich mit einem Bleidraht zur Temperaturmessung auf der Oberfläche befestigt; eine Überhitzung konnte bei den bis 70° reichenden Messungen nicht festgestellt werden.

Die Mengenmessung der Substanzen geschah beim Stickoxydul wie in der soeben zitierten Arbeit auf volumenometrischen Wege. Die Abweichung vom idealen Gaszustande wurde mittels der von Guye und Pintza durchgeführten Litergewichtsbestimmung[2]) genau berücksichtigt; unter den von uns eingehaltenen Bedingungen betrug diese Korrektur nur 0·47%. Es gelangten 0·2042 Mole zur Messung.

Beim Ammoniak ermittelten wir jedoch die Molmenge direkt durch eine Differenzwägung, um jeden Fehler durch Absorption an den Glaswänden der Messapparatur usw. zu umgehen; auch wurde so eine Ermittlung der Korrekturen zur Berücksichtigung des realen Verhaltens des Gases überflüssig. Zu diesem Zwecke stand das vorher beschriebene Calorimeter mit einem Schliff in Verbindung, mit dessen Hilfe ein durch einen Hahn verschliessbares Kölbchen von etwa 30 cm³ Inhalt an die Apparatur angefügt werden konnte. Das Kölbchen war zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und trug zudem am Hals einen seitlichen Ansatz, in den die letzten Spuren Ammoniak mit flüssiger Luft quantitativ übergeholt werden konnten.

Die Menge des Fluorwasserstoffs war ebenso wie das Gewicht des Silbergefässes bekannt.

Zur Berechnung der Molwärmen wurden beim N_2O und NH_3 die spezifischen Wärmen der leeren Calorimeter genau ermittelt. Da-

[1]) Vgl. Z. physikal. Ch. (B) **3**, 41. 1929. [2]) Mem. Genève **35**, 584. 1908. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

gegen wurde zur Auswertung der H_2F_2-Messungen die spezifische Wärme des Silbers als bekannt angesehen[1]) und ebenso wie der von der Bewicklung herrührende Teil der Wärmekapazität in Abzug gebracht. Infolge dieses Vorgehens sind die H_2F_2-Messungen unseres Erachtens mit einer etwas grösseren Unsicherheit behaftet als die übrigen Resultate.

3. Das Stickoxydul wurde einer vorrätigen Bombe entnommen[2]), es wurde zunächst nacheinander durch eine saure Ferrosulfatlösung und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Nach Passieren eines Trockenturms mit P_2O_5 wurde es durch einen Quecksilberverschluss in die evakuierte Destillationsapparatur gefüllt und mit flüssiger Luft kondensiert. Hierauf ersetzte man die flüssige Luft des äusseren Bades durch eine Mischung von festem CO_2 mit Alkohol, wodurch das Kondensat zum Schmelzen kam. Nun wurden etwa $^1/_5$ des geschmolzenen N_2O abgepumpt, um auf diese Weise Luft und andere schwer kondensierbare Gase zu entfernen. Von der zurückbleibenden Menge wurden durch vorsichtiges Hinüberdestillieren in ein zweites Gefäss ungefähr $^2/_3$ abgetrennt. Dabei tauchte das Gefäss 2 in eine CO_2-Alkoholmischung ein, die durch Einleiten von Wasserstoffgas um einige Grad kälter gehalten wurde als die des ersten Gefässes. Dieses Destillationsprodukt erwies sich als eine völlig klare, wasserhelle Flüssigkeit und wurde zum Versuch verwendet.

Das Ammoniakgas gewannen wir durch Erhitzen einer Mischung von 60% Kalilauge aus Stangenkali (Kahlbaum) mit rückstandsfrei flüchtigem Ammonchlorid (Kahlbaum). Das sehr langsam entwickelte Gas wurde zur Trocknung durch ein 75 cm langes Rohr geleitet, das Ätzkali in Tropfenform enthielt. Dann wurde es kondensiert und zweimal unter Abtrennung von je 20% Vorlauf und Rückstand sorgfältig fraktioniert.

Der Fluorwasserstoff war von Herrn Prof. Fredenhagen und seinen Mitarbeitern nach dem von ihnen ausführlich beschriebenen Verfahren sehr sorgfältig hergestellt worden[3]).

---

[1]) Berechnet nach Nernst (Ann. Physik **36**, 432. 1911). [2]) Die übliche Darstellung des Stickoxyduls durch Erhitzen von Ammoniumnitrat liefert stets ein mit höheren Stickoxyden verunreinigtes Gas, von denen es nach unseren Erfahrungen nur sehr schwierig völlig zu befreien ist. [3]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **128**, 252. 1927. Für die freundliche Überlassung der Probe möchten wir auch an dieser Stelle bestens danken. Die spezifischen Wärmen des H_2F_2 sind oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft inzwischen von Herrn Prof. Freden-

4. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Die Molwärme des Stickoxyduls ist in Fig. 3 auch graphisch als Funktion der Temperatur eingetragen; die älteren, nur bis 80° abs. reichenden Werte von EUCKEN und HAUCK[1]) sind zum Vergleich mit eingezeichnet. Es zeigt sich, dass in der Gegend von 90° und 140° ausreichende Übereinstimmung vorhanden ist; in dem dazwischenliegenden Gebiet weichen die letzteren dagegen bis etwa 2% nach oben ab und verlaufen oberhalb von 140° bis ungefähr 3% unter unseren Werten. Es lässt sich keine Ursache finden, die eine vollständige Aufklärung dieser Diskrepanzen bringen könnte. Nach der Schärfe des Schmelzpunktes zu urteilen, war unser Präparat sehr rein; trotz dessen zeigt sich ein etwas steilerer Anstieg vor dem Schmelzpunkte. Ein Vergleich unserer Werte mit den Literaturangaben[1])[2]) für CO_2 brachte das interessante Ergebnis, dass die Kurvenform für beide Gase bis in Einzelheiten dieselbe ist; im ganzen scheint nur die

Tabelle 1. Stickoxydul. 0·2042 Mole.

$T°$ abs	C_p	Θ_D	$T°$ abs	C_p	Θ_D
10·41	0·252	127	65·3	8·060	—
11·70	0·350	128	70·0	8·375	—
12·22	0·415	126	74·9	8·732	—
14·53	0·678	126	80·5	8·972	—
15·50	0·803	125	86·1	9·195	—
16·93	1·004	125	91·6	9·435	—
17·22	1·056	125	97·1	9·653	—
18·07	1·160	126	102·7	10·01	—
19·49	1·421	—	108·3	10·25	—
20·28	1·546	—	114·1	10·44	—
20·78	1·646	—	120·0	10·75	—
23·30	2·123	—	126·0	11·14	—
26·4	2·788	—	132·4	11·45	—
29·9	3·463	—	138·9	11·71	—
33·7	4·218	—	145·4	12·11	—
37·2	4·766	—	151·7	12·43	—
40·7	5·377	—	158·3	12·87	—
44·4	5·927	—	164·7	13·22	—
57·1	7·300	—	171·2	13·74	—
60·8	7·745	—	177·6	14·06	—

Schmelzpunkt bei 182·4° abs.[3]).

HAGEN und einem seiner Mitarbeiter ermittelt worden; sie schliessen sich an den von uns bei tieferen Temperaturen festgestellten Kurvenverlauf gut an. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse werden die genannten Herren noch in anderem Zusammenhang vornehmen.

[1]) EUCKEN und HAUCK, Z. physikal. Ch. **134**, 161. 1928. [2]) EUCKEN, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **18**, 4. 1915. [3]) Nach BURELL und ROBERTSON (J. Am. chem. Soc. **37**, 2691. 1915) $T_s = 182{\cdot}5°$.

Tabelle 2. Ammoniak. (I, II, III: 0·1983 Mole; IV: 0·6415 Mole.)

Versuchsreihe	T° abs.	C_p	$C_p = aT^3$	Θ_D
I	10·90	0·061	0·061	214
II	11·34	0·064	0·069	219
III	11·67	0·067	0·075	222
I	12·51	0·082	0·092	223
II	13·19	0·105	0·108	216
III	13·72	0·123	0·122	214
I	14·05	0.136	0·131	212
II	14·79	0·147	0·152	216
III	15·45	0·176	0·175	213
I	15·82	0·189	0·187	214
II	16·64	0·218	0·218	214
III	17·44	0·250	0·251	214
I	17·81	0·272	0·268	213
II	19·20	0·333	0·335	214
III	19·45	0·349	0·348	213
I	20·35	0·406	0·399	211
III	21·8	0·471	(0·488)	215
III	24·5	0·645	—	215
III	27·1	0·825	—	216
III	30·0	1·044	—	218
IV	94·7	6·31		
IV	103·1	6·78		
IV	110·8	7·30		
IV	118·7	7·767		
IV	125·9	8·222		
IV	134·4	8·767		

Tabelle 3. Fluorwasserstoff. 0·4463 Mole HF.

T	C_p	Θ_D (HF)	Θ_D (H_2F_2)
11·02	0·11	176	140
13·34	0·19	179	142
13·36	$0{\cdot}20_5$	176	138
15·50	0·31	177	138
16·26	0·38	173	135
18·75	0·50	181	139
19·32	0·54	181	138
21·2	0·71	181	134
23·0	0·87	180	131
26·6	1·18	184	127
29·7	1·46	185	121
33·7	1·82	—	—
38·1	2·14	—	—
42·7	2·50	—	—
48·7	2·85	—	—
54·6	3·22	—	—
60·9	3·52	—	—
65·8	3·81	—	—
71·3	3·95	—	—
77·4	4·20	—	—

CO_2-Kurve nach etwas niedrigeren Werten parallel verschoben zu sein. Offenbar ist das Kraftgesetz, das den Zusammenhalt des Gitters bewirkt, bei beiden Gasen dasselbe und nur graduell etwas verschieden. Unterhalb von 18° abs. kann beim N_2O mit einem Θ-Wert von 126° für die Debye-Funktion eine gute Wiedergabe der Beobachtungen erzielt werden; dieser Θ-Wert wurde daher zur Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt benutzt.

Beim Ammoniak konnten die Eucken-Karwatschen Werte sehr gut bestätigt werden. Diese Autoren hatten aus sechs Versuchen

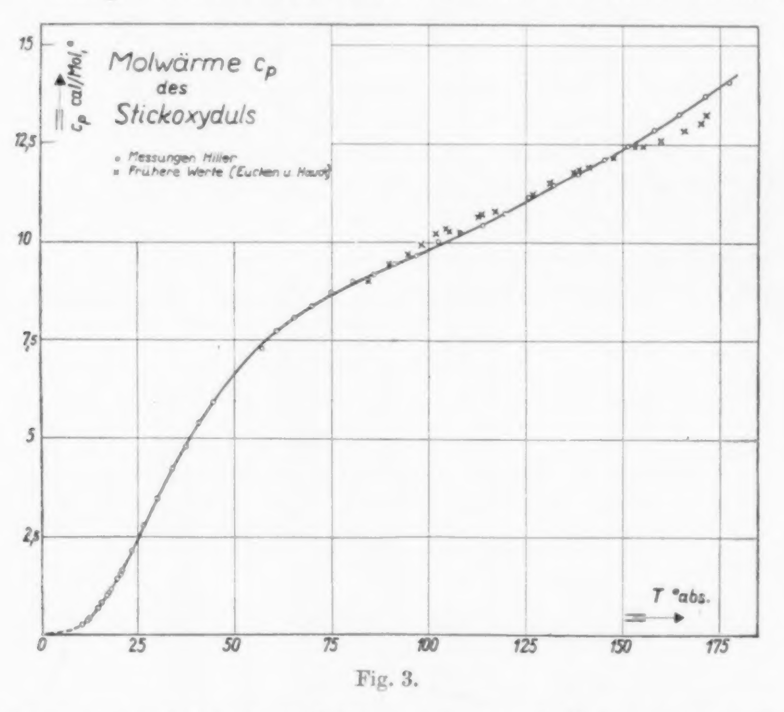


Fig. 3.

zwischen 35° und 25° einen Θ-Wert von 217° abgeleitet; wir erhalten aus 20 Versuchen im Mittel eine charakteristische Temperatur von 215°. Dieses Ergebnis veranschaulicht nicht nur die vorzügliche Übereinstimmung der beiden Messreihen, sondern auch die Tatsache, dass beim Ammoniak offenbar eine merkliche Änderung des Θ-Wertes nach den tiefsten Temperaturen zu nicht mehr stattfindet. In diesem Falle muss auch das T^3-Gesetz gelten; in Spalte 4 sind die nach der Beziehung

$$C_p = 4{\cdot}73 \cdot 10^{-5}\, T^3$$

berechneten spezifischen Wärmen den beobachteten C_p-Werten gegenübergestellt. Es ist wohl das erstemal, dass das DEBYEsche Fundamentalgesetz an einem kondensierten Gas mit zufriedenstellender Übereinstimmung nachgeprüft werden konnte.

Die Fluorwasserstoffmessungen sind besonders bei den tiefsten Temperaturen interessant. Bei den anderen Halogenwasserstoffen ist nämlich der Nachweis möglich, dass hier die Θ-Werte einem Grenzbetrage zustreben. Dabei nehmen nach höheren Temperaturen die Θ-Werte dauernd ab, was durch das Hervortreten innermolekularer Schwingungen und die Vergrösserung der $C_p - C_v$-Korrektur seine natürliche Deutung findet. Versucht man diese Betrachtung auf das HF-Molekül anzuwenden, so findet man mit steigender Temperatur ein dauerndes Anwachsen der Θ-Werte (siehe Tabelle 3, Spalte 3). Dagegen fügt sich — wie Spalte 4 ergibt — auch der Fluorwasserstoff in das allgemeine Bild gut ein, wenn man annimmt, dass nicht das HF-Molekül, sondern das H_2F_2-Molekül als Ganzes schwingt[1]). Durch die vorliegenden Versuche scheint erwiesen, dass die aus verschiedenen Eigenschaften des gasförmigen und flüssigen H_2F_2 folgende Assoziation auch mit in den festen Aggregatzustand hinübergenommen wird; freilich lassen sich über die Grösse der Assoziation mit Sicherheit keine näheren Angaben machen. Auffallend ist noch beim Fluorwasserstoff das Fehlen einer Polymorphie, die die anderen Halogenwasserstoffe auszeichnet.

5. Die Berechnung der Dampfdruckkonstanten geschieht gewöhnlich in der Weise, dass man aus der Dampfdruckgleichung[2])

$$\log p = -\frac{L_0}{4{\cdot}573\, T} + \frac{C_{p_0} \cdot \log T}{1{\cdot}986} + \frac{1}{4{\cdot}573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_s - C_p)\, dT + j_p$$

---

1) Auch für Eis und Quarz folgt aus den spezifischen Wärmen die Notwendigkeit, zwischen je 2 bzw. 3 Molekülen einen engeren Zusammenhang anzunehmen (vgl. Handb. d. Experimentalphysik 8, 261).

2) Im folgenden bedeuten:
p = den Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T,
L_0 = die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt,
L = die Verdampfungswärme bei der Temperatur T,
C_p = die spezifische Wärme des Kondensats,
C_{p_0} = die temperaturunabhängige spezifische Wärme des Gases,
C_s = die temperaturabhängige spezifische Wärme des Gases,
R = die Gaskonstante,
j_p = die Dampfdruckkonstante.

mittels einer Reihe von gemessenen Dampfdrucken und bekannten spezifischen Wärmen (unter Berücksichtigung eventuell noch nötiger Korrektionen für die Abweichung vom idealen Gaszustand) L_0 und j_p etwa nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Dieses Vorgehen erfordert sehr exakte Dampfdruckmessungen, da ja nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung erst $\frac{dp}{dT}$ ein Mass für die Verdampfungswärme abgibt. Nun überwiegt aber das mit L_0 behaftete Glied bei weitem; es ist also prinzipiell vorteilhafter, auch die Verdampfungswärme experimentell möglichst genau festzulegen und zur Auswertung heranzuziehen. Zu diesem Zweck kombiniert man am besten die voranstehende Gleichung mit den Beziehungen

$$L = L_0 + C_{p_0} T + \int_0^T (C_s - C_p)\, dT$$

und

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_s - C_p)\, dT = \int_0^T \frac{C_s - C_p}{T}\, dT - \frac{1}{T} \int_0^T (C_s - C_p)\, dT.$$

Man erhält so

$$j_p = \log p + \frac{L}{4{\cdot}573\, T} - \frac{C_{p_0}}{4{\cdot}573} - \frac{C_{p_0} \log T}{1{\cdot}986} + \frac{1}{4{\cdot}573} \int_0^T \frac{C_p - C_s}{T}\, dT,$$

Tabelle 4. Stickoxydul.

T	C_p	$E = \int_0^T C_p\, dT$	$-\frac{F}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p\, dT$
10	0·230	0·583	0·0191
20	1·502	8·311	0·1465
30	3·490	33·166	0·4362
40	5·275	77·36	0·8665
50	6·650	137·2	1·3861
60	7·652	209·1	1·9533
70	8·390	289·5	2·5995
80	8·940	376·2	3·1305
90	9·390	468·0	3·7137
100	9·830	564·0	4·2847
110	10·283	664·5	4·8413
120	10·790	769·9	5·3832
130	11·298	880·3	5·9108
140	11·815	995·8	6·4252
150	12·36	1116·7	6·9273
160	12·95	1243·1	7·4182
170	13·60	1375·8	7·8989
180	14·28	1515·2	8·3707

eine Beziehung, die beim Stickoxydul dank einiger sehr sorgfältig gemessener Verdampfungswärmen ohne weiteres ausgewertet werden kann. In der vorstehenden Tabelle sind die aus unseren Messungen abgeleiteten Werte für den Energieinhalt E und die freie Energie F des Kondensates zusammengestellt.

Die N_2O-Molekel ist als gestreckt (quasi-zweiatomig)[1]) anzusehen; man hat also für die spezifische Wärme des Gases zu setzen:

$$C_{\text{gas}} = C_{p_0} + C_s = \frac{7}{2} R + C_s.$$

Die Schwingungswärme lässt sich nach EUCKEN und v. LÜDE[2]) für N_2O durch eine Summe von PLANCK-EINSTEIN-Funktionen darstellen:

$$C_s = 2\,P\left(\frac{840}{T}\right) + P\left(\frac{1920}{T}\right) + P\left(\frac{3200}{T}\right).$$

Die beiden letzten Glieder der rechten Seite werden in dem hier betrachteten Temperaturintervall sehr klein, so dass nur das erste Glied Berücksichtigung erfordert:

$$C_s \simeq 2\,P\left(\frac{840}{T}\right).$$

Die von EUCKEN und DONATH[3]) gemessenen Verdampfungswärmen betragen 5822 cal bei 135·5° abs. und 5695 cal bei 160·0° abs. Von denselben Autoren wurden auch einige Dampfdrucke ermittelt; zwei den obigen Temperaturen besonders naheliegende Werte sind $p = 3{\cdot}64$ bei $T = 136{\cdot}9°$[4]) und 72·3 mm Hg bei 159·4°.

Da die Verdampfungswärmen sich innerhalb enger Grenzen ziemlich linear ändern, so ist es am vorteilhaftesten, wenn man dieselben mit Hilfe der Beziehung

$$L_{T+\Delta T} = L_T + \left(\frac{dL}{dT}\right) \Delta T$$

[1]) Es sei an dieser Stelle ausdrücklich betont, dass eine ringförmge oder geknickte Struktur der N_2O-Molekel mit dem Verhalten der spezifischen Wärme im Gaszustand gänzlich unvereinbar ist. Von den beiden gestreckten Formen $N \equiv N = O$ und $N - O - N$ ist der symmetrischen wegen des Fehlens eines messbaren Dipolmomentes der Vorzug zu geben. (Vgl. z. B. LESSHEIM und SAMUEL, Fortschritte der Chemie, Physik und Physikal. Chemie Bd. 19, Heft 3, S. 72.) [2]) EUCKEN und v. LÜDE, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 439. 1929. [3]) EUCKEN und DONATH, Z. physikal. Ch. **124**, 181. 1926. [4]) Der der Temperatur 135·5° noch näher liegende Wert $p = 2{\cdot}8$ mm, $T = 135{\cdot}0$ wurde nicht verwendet, da bei einer Darstellung sämtlicher vorhandenen Dampfdrucke durch eine Näherungsformel dieser besonders starke Abweichungen zeigte, während die übrigen Daten einschliesslich der Ergebnisse von BURELL und ROBERTSON (loc. cit.) befriedigend wiedergegeben werden konnten.

auf die Temperaturen der gemessenen Dampfdrucke interpoliert. Das ergibt im vorliegenden Falle mit $\frac{dL}{dT} = -5{\cdot}2$ cal pro Mol und Grad die mit den sonstigen zur Berechnung nötigen Daten in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Werte:

T^0	136·9	159·4
log p mm Hg . . .	0·5611	1·8591
L	5815	5698
$\frac{C_{p_0}}{4{\cdot}573}$	1·5198	1·5198
$\frac{1}{4{\cdot}573}\int\limits_0^T \frac{C_p}{T}\,dT$ . .	2·9031	3·3106
$\frac{1}{4{\cdot}573}\int\limits_0^T \frac{C_s}{T}\,dT$ . .	0·0131	0·0279
log 760	2·8808	2·8808
j_p	0·863	0·851

Beide Werte stehen in vorzüglicher Übereinstimmung; im Mittel ergibt sich aus ihnen:

$$j_p = 0{\cdot}857 \pm 0{\cdot}07.$$

Die angegebene Fehlergrenze ergibt sich bei sehr vorsichtiger Abschätzung, zumal die Verdampfungswärme, von der gewöhnlich die grösste Unsicherheit herrührt, nicht aus der Dampfdruckkurve sondern direkt empirisch ermittelt wurde.

Die wahre chemische Konstante ergibt sich in unserem Falle aus der für völlig gestreckte mehratomige Moleküle geltenden Formel:

$$j_k = 36{\cdot}815 + 1{\cdot}5 \log M + \log J + \log g - \log s$$
$$= 36{\cdot}815 + 2{\cdot}465 + 1{\cdot}716 - 40 - 0{\cdot}301 = 0{\cdot}695.$$

Zur Bestimmung des Trägheitsmomentes J wurde dabei der Atomabstand aus röntgenographischen Messungen[1]) hergeleitet. Das Quantengewicht g wurde gleich 1 und die Symmetriezahl s gleich 2 gesetzt. Offenbar befindet sich das feste Stickoxydul bei 10° abs. nicht im NERNSTschen Zustand; die Differenz zwischen dem thermodynamisch und statistisch ermittelten Wert ist von derselben Grössenordnung und Richtung wie beim Kohlendioxyd. Infolge der ausser-

[1]) KEESOM und DE SMEDT, Akad. Amsterdam Versl. **33**, Nr. 4. 1924.

ordentlichen Ähnlichkeit dieser beiden Gase wird dadurch die Realität der gefundenen Unterschiede sehr wahrscheinlich gemacht.

Die beim Ammoniak erhaltenen Werte wurden bereits zu einer Berechnung von j_p an anderer Stelle verwendet. Für den Fluorwasserstoff lässt sich zur Zeit eine Auswertung noch nicht durchführen, da selbst die besten bisher ausgeführten Messungen seines Assoziationsgrades, der stark ins Gewicht fällt, hierzu nicht ausreichen[1]).

Herrn Prof. Dr. A. Eucken sind wir für sein dauerndes Interesse an vorliegender Untersuchung und für die Überlassung der Institutsmittel zu vielem Dank verpflichtet. Ferner möchten wir auch unseren besten Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft aussprechen, die unsere Arbeit durch Forschungsstipendien in jeder Weise unterstützt hat.

[1]) J. Simons, J. Am. chem. Soc. **46**, 2179. 1924. J. Simons und Hildebrands, J. Am. chem. Soc. **46**, 2183. 1924. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung beabsichtigt Herr Prof. Fredenhagen die fehlenden Daten in nächster Zeit zu bestimmen und zur Berechnung der Dampfdruckkonstanten heranzuziehen.

Breslau, Physiko-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Über den Raman-Effekt der Cyangruppe.

Von

A. Petrikaln und J. Hochberg.

(Eingegangen am 13. 5. 30.)

Es ist der RAMAN-Effekt an folgenden, die Cyangruppe enthaltenden Stoffen untersucht worden: $Hg(CN)_2$, $KAg(CN)_2$, $(CN)_2$ flüssig, $KSCN$, CH_3SCN und $C_6H_5.NCS$.

Bei den Untersuchungen der RAMAN-Spektren machte sich anfangs ein Gebiet von etwa 1800 bis 2800 cm^{-1} bemerkbar, in dem keine RAMAN-Linien vorhanden zu sein schienen. Ausserhalb dieses Gebiets dagegen waren Linien in grösserer Anzahl anwesend. Beim Acetonitril[1]) wurde erstmalig eine Linie beobachtet, die in die Mitte des genannten Gebiets fiel. Diese Linie konnte dann später bei allen Nitrilverbindungen an ungefähr derselben Stelle wiedergefunden werden. Daher liegt die Ursache des Erscheinens dieser Linie in der Cyangruppe. Bei verschiedenen bis jetzt untersuchten Verbindungen schwankt die Wellenzahl der Nitrillinie zwischen 2082 und 2335 cm^{-1} oder, in ultraroten Wellenlängen ausgedrückt, zwischen 4·80 und 4·28 μ. Da in diesem Gebiet andere Linien nicht störend wirken, so ist die Erkennung der Nitrillinie leicht.

DADIEU und KOHLRAUSCH[2]) haben den Versuch unternommen, die RAMAN-Linien theoretisch zu berechnen, indem sie von der Annahme ausgehen, dass die quasi-elastische Kraft in der Einheitsentfernung in der bekannten Oszillatorformel $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}$ (wo f die Kraft und μ die reduzierte Masse des Oszillators bedeuten), annähernd der Trennungsenergie der Atome proportional zu setzen sei. Diese Annahme scheint in vielen Fällen auch dazu geeignet zu sein. Bei der Nitrilgruppe aber zeigt die theoretisch berechnete Wellenzahl einen zu grossen Unterschied von den beobachteten, so dass die Anwendung der Formel in der genannten Form zur Vorsicht zwingt.

---

[1]) A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 217. 1929. A. PETRIKALN, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 360. 1929. [2]) DADIEU und KOHLRAUSCH, Naturw. **17**, 625. 1929. Monatsh. Ch. **52**, 396. 1929. **53**, 282. 1929.

Um für diese interessante Gruppe noch weiteres Material zu liefern, haben wir noch einige uns zugängliche Verbindungen mit der Cyangruppe, sowie auch das Dicyan (flüssig) selbst untersucht. Die Versuchsanordnung entspricht der früher von uns angegebenen[1]).

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$.

Zur Untersuchung wurde das Quecksilbercyanid in Methylalkohol gelöst. Wegen der geringen Löslichkeit des Salzes war das Spektrum nur schwach ausgebildet. Doch konnte die Linie der Cyangruppe noch gut ausgemessen werden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. $Hg(CN)_2$ in Methylalkohol.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlänge der RAMAN-Linie in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlänge in μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4820·9	20736	2204	4·54

Kaliumsilbercyanid $KAg(CN)_2$.

Dieses Komplexsalz wurde in Wasser gelöst, wobei die Linie der Cyangruppe recht gut zum Vorschein kam (Wellenlänge 4·71 μ).

Dicyan (flüssig) $(CN)_2$.

Das Dicyan wurde nach dem bekannten Verfahren aus Cyankalium und Kupfersulfat in wässeriger Lösung durch Erwärmung erhalten, mit flüssiger Luft kondensiert und in ein Druckrohr eingeschmolzen. Die Versuchsergebnisse mit dem flüssigen Dicyan sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass der Cyangruppe die Linie 4·28 μ zuzuschreiben ist. Insgesamt konnten nur vier RAMAN-Linien gemessen werden.

Tabelle 2. Dicyan (flüssig).

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlänge der RAMAN-Linie in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlänge in μ
4358·3	4852·4	20602	2336	4·28
(22938 cm^{-1})	4527·9	22078	860	11·63
	4506·7	22182	756	13·23
	4457·8	22426	512	19·53
4046·6	4468·4	22372	2333	4·29
(24705 cm^{-1})				

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **3**, 217. 1929.

Kaliumrhodanid *KSCN*.

Kaliumrhodanid wurde in konzentrierter wässeriger Lösung untersucht. Messbar war nur die RAMAN-Linie der Cyangruppe (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Kaliumrhodanid.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlänge der RAMAN-Linie in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlänge in μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4788·0	20880	2058	4·86
4046·6 (24705 cm^{-1})	4414·0	22648	2057	4·86

Methylrhodanid CH_3SCN.

Methylrhodanid gab ein gut ausgebildetes RAMAN-Spektrum, wobei die zur Cyangruppe gehörende Linie (4·66 μ) sowohl von der blauen als auch von der violetten *Hg*-Anregungslinie gemessen werden konnten. Die Messungsresultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. CH_3SCN.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlänge der RAMAN-Linie in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlänge in μ
4358·3	4997·1	20007	2931	3·41
(22938 cm^{-1})	4808·5	20791	2147	4·66
	4609·1	21690	1248	8·01
	4493·1	22249	689	14·51
	4488·5	22270	668	14·97
4046·6	4591·1	21775	2930	3·41
(24705 cm^{-1})	4431·1	22561	2144	4·66

Phenylsenföl $C_6H_5 . NCS$.

Phenylsenföl gab schon nach kurzer Exposition ein sehr starkes RAMAN-Spektrum ohne störenden kontinuierlichen Grund. An diesem Spektrum ist das merkwürdigste die Anwesenheit eines breiten Bandes an der Stelle, wo sich gewöhnlich die Linien der Cyangruppe befinden. Dieses Band ist etwa 100 cm^{-1} breit. Nach unseren Anschauungen über die Senföle haben wir es hier mit keiner echten Cyangruppe zu tun, wie wir sie in den Nitrilen und Rhodaniden haben. Die ausserordentlich breite symmetrische Bande entspricht (in der Mitte gemessen) einer ultraroten Frequenz von etwa 4·78 μ.

Das gesamte Versuchsmaterial an Phenylsenföl ist in der Tabelle 5 angeführt.

Eine homologe Verbindung, nämlich das Allylsenföl, haben DADIEU und KOHLRAUSCH[1]) untersucht. Auch sie erhalten in derselben Gegend zwei breite Linien (2108 und 2159 cm^{-1}). Dagegen ist die kräftigste Linie des ganzen Spektrums (1644 cm^{-1}) wahrscheinlich dem Schwefelatom zuzuschreiben, denn Allylsenföl hat ebenfalls eine, auch die stärkste Linie (1589 cm^{-1}) in derselben Gegend.

Die von DADIEU und KOHLRAUSCH[1]) vorgeschlagene Ringstruktur der Senföle

$$R-N=C \atop \diagdown S$$

würde vielleicht die Verhältnisse im RAMAN-Spektrum besser erklären als die offene Kettenstruktur $R-N=C=S$. Gerade die Anwesenheit von breiten Banden in der Gegend der Nitrillinien weist auf eine stark gestörte Cyangruppe hin, so dass die Ringstruktur in dieser Hinsicht hin angemessener erscheint.

Tabelle 5. $C_6H_5.NCS$.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlänge der RAMAN-Linie in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlänge in μ
4358·3	5030·6	19873	3065	3·26
(22938 cm^{-1})	4795·8	20846	2092	4·78 (breite Bande)
	4682·8	21349	1589	6·29
	4660·7	21450	1488	6·72
	4608·8	21692	1246	8·03
	4592·0	21771	1167	8·57
	4557·6	21934	1004	9·97
4046·6	4305·7	23218	1487	6·73
(24705 cm^{-1})	4261·6	23458	1247	8·02
	4247·6	23536	1169	8·56

Im folgenden möge noch eine Tabelle 6 angeführt werden, wo alle bis jetzt bekannten Daten über die RAMAN-Linien der Cyangruppe zusammengestellt sind.

Aus der Tabelle sieht man den Einfluss anderer Gruppen auf die Nitrillinie und es geht auch aus ihr hervor, dass die festeste Bindung zwischen C und N beim Dicyan vorhanden ist, während andere bis

[1]) DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 268. 1930.

jetzt untersuchten Radikale eine Schwächung dieser Bindung bewirken. Ebenso wird die Bindung geschwächt, wenn zwischen der Cyangruppe und einem Radikal ein Schwefelatom eingeführt wird.

Tabelle 6. Nitrillinien.

Verbindungen	ν cm^{-1}	Ultrarote Wellenlänge in μ	Lösungsmittel
Benzonitril[1]	2234	4·48	—
Benzylnitril[1]	2256	4·43	—
Cyanessigsaures Methyl[1]	2266	4·41	—
Cyanessigsaures Äthyl[2]	2258	4·43	—
Acetonitril[1]	2250	4·44	—
Cyankalium[1]	2082	4·80	Wasser
Rhodankalium	2057	4·86	„
Methylrhodanid	2155	4·66	—
Quecksilbercyanid	2204	4·54	Methylalkohol
$KAg(CN)_2$	2124	4·71	Wasser
Dicyan (flüssig)	2334	4·29	—

[1]) A. Petrikaln und J. Hochberg, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 299. 1929. (B) **3**, 217. 1929. [2]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Ch. **55**, 58. 1930.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

Messung des Zirkulardichroismus im Ultravioletten.

Von

Werner Kuhn und **E. Braun.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 5. 30.)

Es wird eine Halbschattenmethode angegeben, welche gestattet, den Zirkulardichroismus im Ultravioletten bis zu 1900 Å zu messen, indem photographische Aufnahmen (Spektrum) bei verschiedenen Winkelstellungen eines Polarisationshalbschattenprismas vorgenommen werden. Die durch die Substanz bewirkte Drehung der Polarisationsebene bleibt dabei ohne Einfluss auf das Ergebnis. Der Apparat kann auch zur Feststellung und Messung schwacher Doppelbrechung im Sichtbaren und Ultravioletten verwendet werden. Die am Beispiel des α-Azidopropionsäureäthylesters erhaltenen Ergebnisse werden beschrieben und diskutiert, so insbesondere die Feststellung, dass die zirkulare Anisotropie am langwelligen Ende der Bande verhältnismässig zu klein ausfällt.

Wie vor einiger Zeit an anderer Stelle[1]) mitgeteilt wurde, ist es möglich, unter ausschliesslicher Benutzung von Quarz und Flussspatoptik einen Polarisationsapparat aufzubauen, der die Messung der optischen Drehung im Ultravioletten gestattet bis zu Wellenlängen von 2000 Å und darunter. Ergebnisse, die mit Hilfe dieses Apparats erhalten wurden, sind teilweise in theoretischen Arbeiten[2]) bereits verwertet, und zu einem Teil in einer kürzlich erfolgten Mitteilung[3]) genau auseinandergesetzt worden. Die erwähnten theoretischen Betrachtungen lassen erwarten, dass zwischen der Drehungsanomalie, die durch eine bestimmte Absorptionsbande hervorgerufen wird und dem Zirkulardichroismus (Cotton-Effekt) der Absorptionsbande quantitative Zusammenhänge bestehen. Es müsste nämlich gelten:

$$\frac{(n_l - n_r)_{\xi_1}}{(n-1)_{\xi_1}} = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_{\xi_1}}{\varepsilon_{\xi_1}} = g, \qquad (1)$$

dabei ist $(n_l)_{\xi_1}$ und $(n_r)_{\xi_1}$ der Beitrag der Absorptionsbande zum Brechungsindex für links- bzw. für rechtszirkulares Licht, ε_l und ε_r der Extinktionskoeffizient für links- und rechtszirkulares Licht. Der rela-

---

[1]) W. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1727. 1929. [2]) W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 14. 1929. Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 190. 1930. [3]) W. Kuhn und E. Braun, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 281. 1930.

tive Unterschied dieser Extinktionskoeffizienten ist mit g (Anisotropiefaktor) bezeichnet. Seine Bedeutung liegt darin, dass er ein Ausdruck für die Verteilung des der Bande entsprechenden elektrischen Streumoments im Innern des Moleküls ist. Wenn diese räumliche Verteilung für verschiedene Frequenzen innerhalb einer und derselben Absorptionsbande identisch ist, so müsste g innerhalb der Bande konstant, genauer genommen proportional $\frac{1}{\lambda}$ sein.

Einerseits, um über diese letztere Frage Auskunft zu erhalten, andererseits um Unterlagen zu bekommen für die Änderungen, die an den Beziehungen (1) vorzunehmen sind, wenn Drehung und Dichroismus nicht im Gaszustand, sondern in Lösungen gemessen werden, war es wichtig, eine Methode zu finden, durch die der Zirkulardichroismus auch im Ultravioletten bestimmt werden kann.

Wir werden im folgenden einen derartigen Apparat beschreiben, den wir schon vor längerer Zeit aufgebaut und auf den wir bereits in früheren Mitteilungen[1]) Bezug genommen haben. Im Anschluss daran soll das Ergebnis angegeben werden, das am Beispiel des α-Azidopropionsäureäthylesters erhalten wurde.

Prinzip. Die Methode beruht darauf, dass ein linear polarisierter Lichtstrahl in einem Medium, das links- und rechtszirkulares Licht verschieden stark absorbiert, elliptisch polarisiert wird, bzw. dass das Achsenverhältnis eines elliptisch polarisierten Lichtstrahls beim Durchgang durch das Medium verändert wird. Durch eine Halbschattenvorrichtung wird erreicht, dass die eine Hälfte des Gesichtsfeldes vor dem Eintritt in das absorbierende Medium in veränderlichem und messbarem Mass schwach rechts-, die andere in davon verschiedenem Mass linkselliptisches Licht liefert. Durch einen Analysator werden die Bedingungen festgestellt, unter denen das Achsenverhältnis der beiden aus dem absorbierenden Medium austretenden Strahlen je den gleichen Betrag erhält.

Die Gesamtaufstellung. In Fig. 1 bedeutet S die Lichtquelle, L_1 eine Linse, die ein Bild der Lichtquelle auf eine Blende B_1 entwirft. Die Linse L_2 entwirft wieder ein Bild von B_1 auf eine entfernt stehende Blende B_2. P, F ist der elliptische Halbschattenpolarisator, C die Sub-

[1]) W. Kuhn, Trans. Farad. Soc. **26**. 293. 1930. W. Kuhn und E. Knopf, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 292. 1930. W. Kuhn und E. Braun, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 281. 1930.

stanz, A ein Analysator, d. h. ein ROCHON- oder SENARMONT-Prisma aus Quarz. Eine achromatische Linse L_3 ist so aufgestellt, dass der ordentliche, durch A unabgelenkt hindurchtretende Strahl ein Bild des Polarisators P auf den Spalt des Spektrographen entwirft. Der ausserordentliche, d. h. der mit Ablenkung aus A austretende Strahl wird vernichtet.

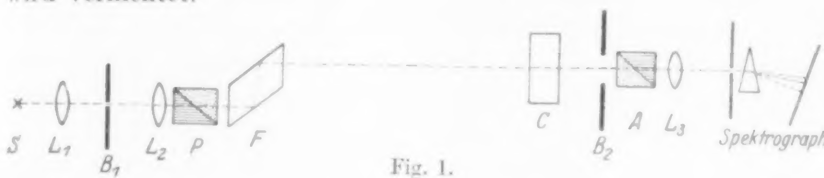


Fig. 1.

Der elliptische Halbschattenpolarisator. Er besteht aus einem eigens konstruierten Rhombus F und einem ROCHON- oder SENARMONT-Prisma, das durch einen Längsschnitt zerlegt, und dessen eine Hälfte vor dem Wiederzusammenlegen unter einem kleinen Winkel angeschliffen ist, so dass die Polarisationsrichtung im unabgelenkt austretenden Strahl bei der einen Prismenhälfte mit der Polarisationsrichtung des unabgelenkten Strahls der zweiten Prismenhälfte einen kleinen Winkel β bildet. Das Prisma ist bei der erwähnten Beschreibung des Polarisationsapparats für das Ultraviolette genau beschrieben worden. Der Rhombus ist eine Art von FRESNEL-Rhombus. Es wäre am besten, wenn er ganz aus Quarzglas hergestellt werden könnte. Grössere Stücke aus geschmolzenem Quarz erweisen sich aber stets als stellenweise doppelbrechend, und konnten für Messzwecke nicht in Frage kommen; für präparative Zwecke sind sie brauchbar. So ist die Darstellung von optisch aktiver α-Brompropionsäure und α-Azidopropionsäuredimethylamid mit Hilfe von FRESNEL-Rhomben aus Quarzglas durchgeführt worden[1]).

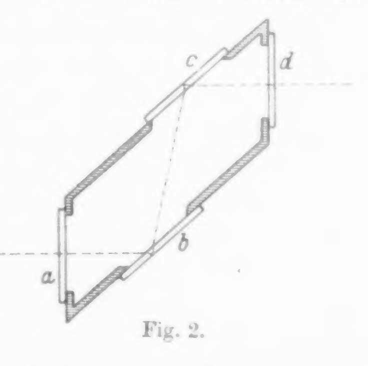


Fig. 2.

Für die Messzwecke diente ein Gehäuse aus Messing, bei dem an geeigneten Stellen (Fig. 2) Öffnungen angebracht sind, die mit dünnen doppelbrechungsfreien Quarzplatten (a, b, c, d) verschlossen werden.

[1]) W. KUHN und E. BRAUN, Naturw. 17, 227. 1929. W. KUHN und E. KNOPF, loc. cit.

Der Rhombus wird mit Wasser gefüllt. Der Lichtstrahl tritt bei a ein, wird bei b und c total reflektiert und verlässt den Rhombus bei d. Der spitze Winkel des Rhombus wurde gleich 62° genommen. Es hat dies zur Folge, dass der Einfallswinkel bei der Totalreflexion, die an der Grenzfläche Quarz—Luft stattfindet, etwa 54° beträgt.

Wenn die Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls genau in der Einfallsebene bei der Totalreflexion liegt, oder wenn sie genau senkrecht dazu steht, so ist der Strahl beim Austritt aus dem Prisma wiederum genau linear polarisiert. Wenn aber die Polarisationsrichtung mit der Einfallsebene den kleinen Winkel α bildet (Fig. 3a), so wird der Strahl bei der Reflexion zerlegt in einen parallel zur Einfallsebene schwingenden Anteil $a_p = a_0 \cos \alpha$ und einen senkrecht dazu schwingenden Anteil $a_s = a_0 \sin \alpha$. Durch die zweimalige Totalreflexion wird eine Phasenverschiebung von $\frac{\pi}{2}$ zwischen den beiden Strahlen erzeugt. Der austretende Strahl ist elliptisch polarisiert (Fig. 3b) und das Achsenverhältnis ist $\frac{a_s}{a_p} = \operatorname{tg} \alpha$, für kleine Winkel α also $\frac{a_s}{a_p} = \alpha$.

Fig. 3.

Aus den Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{a}_s &= a_s \cos 2\pi\nu t = a_0 \alpha \cos 2\pi\nu t \\ \mathfrak{a}_p &= a_p \sin 2\pi\nu t = a_0 \sin 2\pi\nu t \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

erkennt man: Mit positiven Winkeln α wird ein links- mit negativen Winkeln ein rechtselliptischer Strahl erhalten. Da die eine Hälfte des Halbschattens einen Strahl liefert, dessen Schwingungsrichtung um β gegen die Schwingungsrichtung in der anderen Prismenhälfte geneigt ist, kann man es offenbar so einrichten, dass für die eine Gesichtsfeldhälfte etwa $\alpha = +\frac{\beta}{2}$, für die andere $\alpha = -\frac{\beta}{2}$ wird. Aus dem Rhombus treten dann zwei elliptische Strahlen aus, der eine rechts-, der andere linkselliptisch. Das Achsenverhältnis ist bei dieser Nullstellung bei beiden Strahlen gleichgross. Die Hauptschwingungsrichtung beider Strahlen ist identisch und liegt in der Einfallsebene des Rhombus F (Fig. 4a). Wird das Halbschattenprisma um einen Winkel τ z. B. nach rechts gedreht, so resultieren wieder zwei elliptische Strahlen von unveränderter Hauptschwingungsrichtung. Das Achsenverhältnis ist aber $\left(\frac{a_s}{a_p}\right)_l = \alpha + \tau$ für den linkselliptischen, $\left(\frac{a_s}{a_p}\right)_r = \alpha - \tau$ für den rechts-

elliptischen Strahl (Fig. 4b). Wenn der Analysator nahezu gekreuzt zu der Hauptschwingungsrichtung der Ellipsen steht (kleiner Winkel χ), so hat der aus A austretende Strahl offenbar die Intensitäten (Summe der Amplitudenquadrate):

$$\left.\begin{aligned} & a_0^2 \sin^2\chi + a_0^2(\alpha+\tau)^2\cos^2\chi = a_0^2\chi^2 + a_0^2(\alpha+\tau)^2 \\ \text{bzw.}\quad & a_0^2\sin^2\chi + a_0^2(\alpha-\tau)^2\cos^2\chi = a_0^2\chi^2+a_0^2(\alpha-\tau)^2. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Die Gesichtsfeldhälften werden also, durch den Analysator betrachtet, im Falle $\tau \neq 0$ nicht gleichstark erleuchtet sein; welcher Teil des Gesichtsfelds der hellere sein wird, hängt vom Vorzeichen von τ ab und nicht von der Stellung des Analysators.

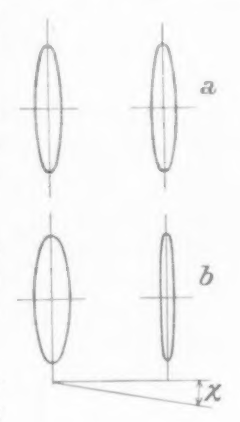
Wenn zwischen Rhombus und Analysator eine drehende Substanz mit Zirkulardichroismus eingeschaltet wird, so treten die folgenden Veränderungen ein:

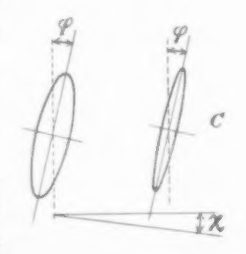
1. Die Hauptschwingungsrichtung wird um einen Winkel φ relativ zum Analysator gedreht (Fig. 4c); in den Beziehungen (3) wird also $\chi + \varphi$ anstatt χ zu setzen sein.

2. Die Elliptizität wird geändert. Ein linkselliptischer Strahl von der kleinen Elliptizität (Achsenverhältnis) $\alpha + \tau$ ist nämlich aufzufassen als Superposition eines linkszirkularen Strahls von der Amplitude $\frac{a_0}{2} + \frac{\alpha+\tau}{2} a_0$, und eines rechtszirkularen Strahls von der Amplitude $\frac{a_0}{2} - \frac{\alpha+\tau}{2} a_0$. Wenn die Schichtdicke der absorbierenden Substanz gleich d ist, die Konzentration gleich c Mol pro Liter und der molare Extinktionskoeffizient gleich ε_l für links-, ε_r für rechtszirkulares Licht, so werden die Amplituden des links- bzw. rechtszirkularen Strahls nach Durchgang durch die Substanz sein:

$$\left(\frac{a_0}{2} + \frac{\alpha+\tau}{2} a_0\right) e^{-\varepsilon_l c d \frac{1}{2}}$$

$$\left(\frac{a_0}{2} - \frac{\alpha+\tau}{2} a_0\right) e^{-\varepsilon_r c d \frac{1}{2}}.$$





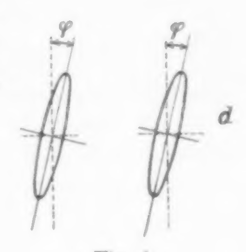


Fig. 4.

Das Achsenverhältnis nach Durchgang durch die Substanz ist also:

$$\frac{\left(\frac{a_0}{2}+\frac{\alpha+\tau}{2}a_0\right)e^{-\varepsilon_l\frac{cd}{2}}-\left(\frac{a_0}{2}-\frac{\alpha+\tau}{2}a_0\right)e^{-\varepsilon_r\frac{cd}{2}}}{\left(\frac{a_0}{2}+\frac{\alpha+\tau}{2}a_0\right)e^{-\varepsilon_l\frac{cd}{2}}+\left(\frac{a_0}{2}-\frac{\alpha+\tau}{2}a_0\right)e^{-\varepsilon_r\frac{cd}{2}}}.$$

Dies wird, wenn $(\alpha+\tau)^2$ gegen die linearen Glieder vernachlässigt wird, gleich

$$\frac{(1+\alpha+\tau)e^{\frac{cd}{2}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)}-[1-(\alpha+\tau)]}{(1+\alpha+\tau)e^{\frac{cd}{2}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)}+[1-(\alpha+\tau)]}=\frac{e^{\frac{cd}{2}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)}+2(\alpha+\tau)-1}{e^{\frac{cd}{2}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)}-2(\alpha+\tau)+1}.$$

und für kleine Werte von $(\varepsilon_r-\varepsilon_l)\frac{cd}{2}$, also für schwachen Dichroismus zu

$$\frac{\frac{cd}{2}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)+2(\alpha+\tau)}{2+\frac{cd}{2}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)-2(\alpha+\tau)}\simeq\alpha+\tau+\frac{cd}{4}(\varepsilon_r-\varepsilon_l).$$

Die Elliptizität unseres linkselliptischen Strahls ist also geändert worden auf

$$\alpha+\tau+\frac{cd}{4}(\varepsilon_r-\varepsilon_l);$$

entsprechend ist die Elliptizität des rechtselliptischen Strahls von $\alpha-\tau$ geändert zu (Fig. 4d)

$$\alpha-\tau+\frac{cd}{4}(\varepsilon_r-\varepsilon_l).$$

Die durch den Analysator durchtretende Intensität wird jetzt infolge der Drehung und Änderung der Elliptizität gleich

$$\left.\begin{aligned}&a_0'^2(\chi+\varphi)^2+a_0'^2\left[\alpha+\tau+\frac{cd}{4}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)\right]\\ \text{bzw.}\quad&a_0'^2(\chi+\varphi)^2+a_0'^2\left[\alpha-\tau-\frac{cd}{4}(\varepsilon_r-\varepsilon_l)\right].\end{aligned}\right\}\qquad(4)$$

Die Gleichheit der Intensität der beiden Strahlen wird jetzt wiederum von der genauen Stellung χ des Analysators und von schwachen Drehungen φ, die durch die Substanz hervorgebracht werden, unabhängig sein. Selbstverständlich wird man im Interesse der Genauigkeit χ sehr klein machen, bzw. ihm einen solchen Wert erteilen,

dass $\chi + \varphi$ möglichst minimal sind. Gleichheit der Intensitäten wird erreicht, wenn

$$\tau = \frac{cd}{4}(\varepsilon_l - \varepsilon_r) \tag{5}$$

ist. Wenn man an Stelle der ε-Werte die durch $\frac{J}{J_0} = 10^{-\varkappa c d}$ definierten Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ verwenden will, so hat man rechts mit 0·4343 zu multiplizieren.

Wenn man das Halbschattenpolarisationsprisma durch Rhombus und Analysator hindurch abbildet, so werden bei der 0-Stellung ($\tau = 0$) zunächst bei Abwesenheit der Substanz die beiden Hälften des Polarisators für sämtliche Wellenlängen gleichhell erscheinen. Nach Einführung der Substanz wird dies in den Spektralbereichen, wo Dichroismus vorhanden ist, nicht mehr der Fall sein. Das Mass der Ungleichheit lässt sich nach Wellenlängen gesondert in der photographischen Aufnahme erkennen. Wird der Halbschattenpolarisator aus der Nullstellung herausgedreht, so werden für bestimmte Wellenlängen die beiden Hälften des Polarisators wieder gleichhell erscheinen. Man gibt daher dem Polarisator nacheinander verschiedene Stellungen τ und sucht die Stellen im Spektrum, für die die beiden Hälften des Polarisators gleichhell erscheinen. Ist dies für eine bestimmte Wellenlänge der Fall, so gilt dort

$$\varkappa_l - \varkappa_r = \frac{4\tau}{cd} \cdot 0{\cdot}4343\,.$$

Will man den Anisotropiefaktor finden, so hat man die obige Grösse durch den Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ zu dividieren. Er kann in der gewohnten Weise bestimmt werden.

Korrektur für Fehler in Phasenverzögerung.

Wenn die Phasenverschiebung zwischen parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingendem Anteil nicht $\frac{\pi}{2}$ ist, sondern um ϱ davon verschieden, so werden in erster Näherung Strahlen von unveränderter Elliptizität $\left(\frac{a_s}{a_p} = \alpha \pm \tau\right)$, aber etwas geneigter Hauptschwingungsrichtung erhalten. Die Gleichheit bzw. Ungleichheit der beiden Gesichtsfeldhälften hängt dann nicht mehr bloss wie in (3) und (4) von der Winkelstellung τ des Halbschattenpolarisators ab, sondern

auch von der Stellung χ des Analysators und von der durch die Substanz bewirkten Drehung φ. Anstatt Gleichung (5) gilt jetzt z. B.:

$$\frac{cd}{4}(\varepsilon_l - \varepsilon_r) = \tau + \varphi \cdot \varrho. \tag{6}$$

Da das Zusatzglied $\varphi\varrho$ ist, so erkennt man, dass im allgemeinen die Korrektur sehr klein sein wird. Sie kann am Ergebnis leicht angebracht werden, wenn φ bekannt und ϱ durch Messung bei Abwesenheit von Substanz ermittelt ist.

Es ist klar, dass es ganz unwesentlich ist, ob die in der Substanz erzeugte Veränderung der Elliptizität durch Zirkulardichroismus hervorgerufen oder ob sie durch lineare Doppelbrechung erzeugt wird. Der Apparat kann also ohne weiteres dazu verwendet werden, um irgendwelche schwache Doppelbrechung, z. B. KERR-Effekte, im Ultravioletten festzustellen und zu messen.

Der besondere Vorteil dieser Anordnung gegenüber anderen Anordnungen zur Messung von Zirkulardichroismus oder linearer Doppelbrechung besteht einerseits darin, dass Messungen bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes durchgeführt werden können und dann in der besonders einfachen Handhabung bei der Durchführung der Messung. Insbesondere ist es wertvoll, dass Beobachtungen bei optisch aktiven Substanzen durchgeführt werden können, ohne dass infolge der Dispersion des Drehungsvermögens besondere Vorkehrungen und Manipulationen erforderlich werden.

Eine Methode zur Messung des Zirkulardichroismus, welche der hier beschriebenen in manchen Punkten sehr nahe kommt, aber nur für Messungen im Sichtbaren verwendbar ist, ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit von G. BRUHAT[1]) veröffentlicht worden. Abgesehen davon, dass für die Erzeugung eines Gangunterschieds von $\frac{\pi}{2}$ Glimmerblättchen verwendet werden, besteht ein Unterschied insofern, als bei dem genannten Verfahren der Halbschattenpolarisator stehen bleibt, hingegen Glimmer und Analysator sukzessive in Stellung zu bringen sind, so dass die Ermittlung eines einzelnen Wertes die Einstellung und Ablesung von drei Winkeln erfordert.

[1]) G. BRUHAT, Bl. Soc. chim. France 47, 251. 1930.

Beispiel.

Das Ergebnis der bisherigen Messungen an α-Azidopropionsäureäthylester ist in der Fig. 5 wiedergegeben. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinate die beobachteten Werte für $\varkappa_l - \varkappa_r$ angegeben. In derselben Figur, aber mit 100mal kleinerer Ordinate sind die Werte der gewöhnlichen Absorption $\varkappa$ gestrichelt aufgetragen. Der Anisotropiefaktor g ist, in eigenem Massstab, ebenfalls in die Figur eingezeichnet. Bei einer vollständig einheitlichen Bande müsste der g-Wert, wie eingangs ausgeführt, gegen das Kurzwellige wie $\frac{1}{\lambda}$ anwachsen. Die Kurve zeigt, dass dies im Innern der Bande einiger-

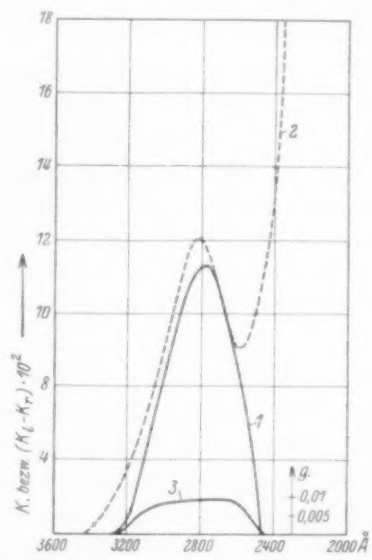


Fig. 5. Azidopropionsäureäthylester ($CH_3CHN_3COOC_2H_5$) in Äther. *1.* $\varkappa_l - \varkappa_r$ Zirkulardichroismus. *2.* $\varkappa$ gewöhnliche Absorption. *3.* $g = \frac{\varkappa_l - \varkappa_r}{\varkappa}$ Anisotropiefaktor.

massen der Fall ist, dass aber die im Kurzwelligen sich anschliessende neue starke Absorptionsbande einen Anisotropiefaktor von unbedingt viel kleinerer Grössenordnung besitzt. Dass dies so sein müsste, wurde auf Grund von Drehungsmessungen in früheren Arbeiten des öfteren betont. Man sieht ferner, dass der Anisotropiefaktor im langwelligen Ende der Bande ganz entschieden hinter den zu fordernden Werten zurückbleibt.

Man kann sich fragen, ob dieses anormale Verhalten eines Teils der Bande darauf zurückzuführen ist, dass die vom Mittelpunkt der Bande entfernt liegenden Teile auf Moleküle zurückzuführen sind, welche besonders stark durch den Einfluss des Lösungsmittels (Äther) gestört sind, oder ob diese Moleküle ausgezeichnet sind durch besonders starke Kernschwingungen und hohe Rotationsquanten, welche sich dem für die Bande charakteristischen Elektronensprung überlagern. Über den letzteren Punkt dürften Messungen im Gaszustand, welche von einem von uns bereits in Angriff genommen sind, Aufschluss bringen.

Der Forschungsgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir zu Dank verpflichtet für die Mittel, die sie für die vorliegende Untersuchung gewährt hat.

Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Eisens.

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 30.)

Röntgenuntersuchungen an Eisennitriden sind ausgeführt worden, um die Strukturen und Homogenitätsgebiete der Phasen im System *Fe—N* zu bestimmen. Auf Grund der Resultate ist ein schematisches Zustandsdiagramm des Systems aufgestellt worden. Der Bildungsmechanismus der Nitride wird erörtert und eine Erklärung der Mikrostrukturen in azotiertem Eisen gegeben. Die Analogien des Systems *Fe—N* mit gewissen anderen Nitridsystemen werden hervorgehoben.

Vorliegender Bericht stützt sich zum grossen Teil auf Untersuchungen, die schon 1928 abgeschlossen waren. Ergänzende Untersuchungen sind aber jetzt ausgeführt worden, die ein anderes Licht auf gewisse Probleme werfen, und die die Aufstellung eines wahrscheinlichen schematischen Zustandsdiagramms gestatten. Die Analogien zwischen dem System *Fe—N* und gewissen anderen, später untersuchten Nitridsystemen sind auch mit Vorteil ausgenutzt worden. Im besonderen ist dadurch der Bildungsmechanismus der Nitride sehr klar geworden.

Die älteren Berichte über die Untersuchungen des Verfassers am System *Fe—N* sind nicht in deutscher Sprache publiziert worden[1]).

Nachdem die erste vorläufige Mitteilung über die Eisennitride erschienen war, sind auch andere Röntgenuntersuchungen über Eisennitride publiziert worden. Darunter sind besonders zu erwähnen die Arbeiten von Brill[2]) und Ôsawa und Iwaizumi[3]).

Bildungsmechanismus der Nitride.

Die Stickstoffdrucke auch der stickstoffärmsten intermediären Eisennitridphasen steigen schon bei niedrigen Temperaturen auf 1 Atm. Da die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Azotierung von Eisen mit

---

1) Vorläufige Berichte in Nature **121**, 826. 1928. **122**, 314, 962. 1928. Vollständiger Bericht (in englischer Sprache) in Nova Acta Regiae Soc. Scient. Upsaliensis (4) **7**, Nr. 1. 1929. 2) R. Brill, Z. Krist. **68**, 379. 1928 (Bericht über mehrere Jahre früher ausgeführte Röntgenuntersuchungen über Fe_4N). 3) A. Ôsawa und S. Iwaizumi, Z. Krist. **69**, 26. 1928. Sci. Rep. Tôhoku **18**, 79. 1929.

elementarem Stickstoff noch bei diesen Temperaturen ausserordentlich gering ist, kann man auf diese Weise unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen (Stickstoff + erschöpfend reduziertes Eisenpulver) Nitride in mässig kurzer Zeit nicht herstellen. Nur für sehr stickstoffarme feste Lösungen von Stickstoff in den Eisenphasen erreichen die Stickstoffdrucke auch bei hohen Temperaturen nicht 1 Atm. In Übereinstimmung hiermit bilden sich nach SIEVERTS[1]) bei der Einwirkung von elementarem Stickstoff auf Eisen bei höheren Temperaturen solche stickstoffarme Lösungen. SIEVERTS zeigte, dass bei 900° C eine starke Zunahme der Löslichkeit stattfindet. Die Löslichkeit des Stickstoffs ist also viel grösser in der γ-Phase als in der α-Phase.

Auch bei niedrigen Temperaturen kann man Nitride durch Einwirkung von elementarem Stickstoff herstellen, wenn das Eisen ausserordentlich fein verteilt ist. MITTASCH und FRANKENBURGER[2]) zeigten nämlich neulich, dass Eisen, das in sehr verdünntem Stickstoff zusammen mit *NaCl* (als Stabilisator) aus der Gasphase abgeschieden wird, Stickstoff bindet.

Gewöhnlich werden die Eisennitride durch Azotierung mit Ammoniak hergestellt. Teils ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur viel grösser bei Azotierung mit Ammoniak als mit Stickstoff, und teils kann man bei der Ammoniakazotierung die Temperatur höher treiben als bei der Stickstoffazotierung. In strömendem Ammoniak von Atmosphärendruck sind nämlich die Nitride existenzfähig, auch wenn ihr Stickstoffdruck höher als 1 Atm. ist. Die Ursache ist die, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrids aus Metall und Ammoniak bedeutend grösser ist, als die Geschwindigkeit seines Zerfalls in Metall und Stickstoff[3]).

Herstellung und Analyse der Nitride.

Alle untersuchten Nitridpräparate wurden durch Azotierung von mit Wasserstoff erschöpfend reduziertem Eisenpulver mit reinem Ammoniak hergestellt. Sehr reines Eisenoxyd wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen, das in ein Porzellanrohr gebracht wurde. Zuerst wurde mit Wasserstoff bei 500° C reduziert und dann mit Ammoniak azotiert. Die Temperatur des Pulvers wurde mittels eines Thermo-

[1]) A. SIEVERTS, Z. physikal. Ch. **60**, 129. 1907. [2]) A. MITTASCH und W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **35**, 920. 1929. [3]) Näheres siehe G. HÄGG, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 346. 1929.

elements gemessen. Die Azotierungstemperaturen wechselten meistens zwischen 350° und 550° C[1]).

Der Stickstoffgehalt wurde hauptsächlich durch Bestimmung der Gewichtsabgabe des Nitrids beim Erhitzen auf 1000° C im Vakuum ermittelt. Mehrere Vergleichsanalysen nach den Methoden von KJELDAHL und DUMAS (Mikro) zeigten nämlich gute Übereinstimmung mit den mittels dieser Methode erhaltenen Resultaten. Wasserstoffanalysen nach PREGL ergaben keinen Wasserstoff.

Allgemeine Bemerkungen über die Präparate und Röntgenphotogramme.

Die Pulverphotogramme wurden in drei nach dem Fokussierungsprinzip gebauten Kameras aufgenommen, die zusammen praktisch das ganze Ablenkungsgebiet deckten. *Fe-K*-Strahlung wurde benutzt ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}9323$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}9365$ Å, $\lambda_\beta = 1{\cdot}7527$ Å).

In Fig. 1 sind einige Photogramme zusammengestellt, die dem äussersten Ablenkungsgebiet entsprechen.

In allen Präparaten, die bei Temperaturen zwischen 350° und 550° C azotiert waren, war das Aussehen der Photogramme nur vom Stickstoffgehalt abhängig. Dies deutet darauf hin, dass keine Phasenumwandlungen oder Änderungen der Form der Homogenitätsgebiete in diesem Temperaturgebiet stattfinden. Nur Präparate, die durch Azotierung bei höheren Temperaturen und nachherige Abschreckung hergestellt waren, ergaben in einigen Fällen andere Photogramme (vgl. folgenden Abschnitt).

Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, ist bei der Herstellung der Nitride kein thermodynamisches Gleichgewicht vorhanden. Wird das Präparat bei konstanter Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks hinreichend lange behandelt, gelangt man aber zu einer bestimmten Stickstoffkonzentration des Nitrids, die als Resultat eines Gleichgewichtszustands zwischen verschiedenen Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeiten betrachtet werden kann. Wenn dieser Zustand erreicht ist, muss das Präparat einphasig sein. Die Tatsache, dass mehrere Präparate nach den Photogrammen zweiphasig sind, zeigt, dass dieser Endzustand in vielen Fällen wegen zu kurzer Azotierung nicht erreicht ist. Viele Umstände sprechen dafür, dass trotzdem die in den zwischen 350° und 550° C azotierten Präparaten an-

[1]) In den zwei nächsten Abschnitten wird auch über Azotierungen bei höheren Temperaturen und darauffolgender Abschreckung berichtet.

wesenden Phasen solche Zusammensetzungen haben, als ob sie in thermodynamischem Gleichgewicht miteinander wären. In diesen Präparaten sind nämlich nie mehr als zwei Phasen beobachtet worden, und in den „Zweiphasengebieten“ haben die Phasen immer konstante Elementardimensionen. Die Ursache dieser scheinbaren Gleichgewichte

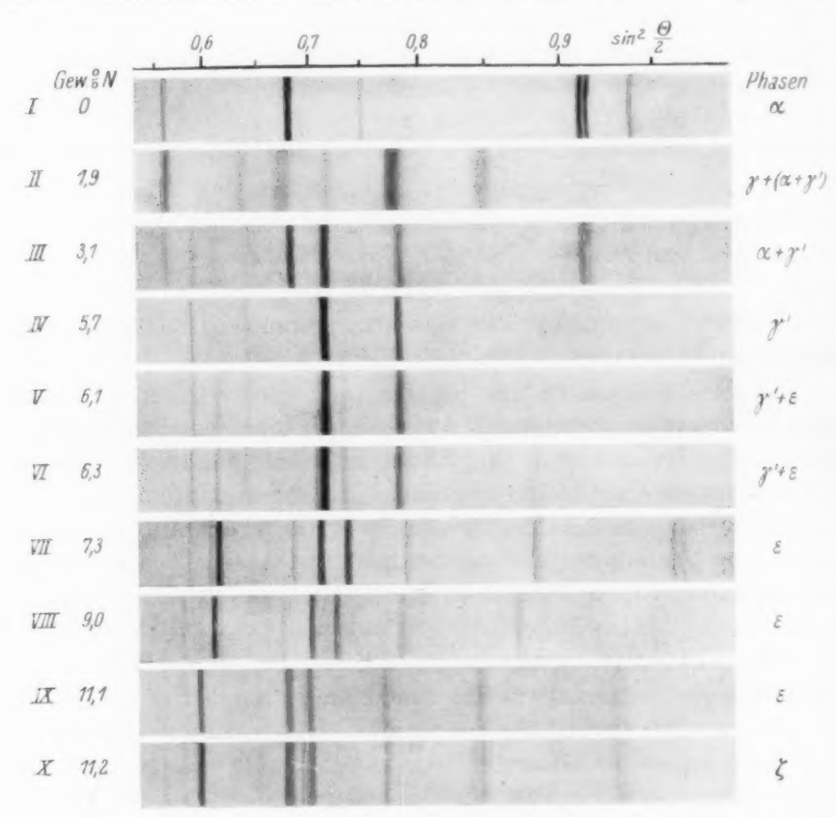


Fig. 1. Pulverphotogramme von Eisen-Stickstoffpräparaten. *Fe-K*-Strahlung. Das Präparat II wurde von 725° C abgeschreckt, während es sich in strömendem Ammoniak befand.

ist wohl die, dass die Bildungsgeschwindigkeit einer stickstoffärmeren Phase sehr viel grösser als die einer stickstoffreicheren ist, so dass die erste vollständig gebildet ist, bevor merkbare Mengen der letzteren auftreten.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass es der Einfachheit wegen zulässig ist, alle zwischen 350° und 550° C azotierten Präparate als

bei den entsprechenden Temperaturen und unbekannten sehr hohen Stickstoffdrucken in thermodynamischem Gleichgewicht stehende Präparate zu betrachten, was auch im folgenden getan wird.

Wenn nichts anderes gesagt ist, sind die im folgenden erwähnten Präparate durch Azotierung bei Temperaturen zwischen 350° und 550° C hergestellt.

Die Phasen α, γ und γ (Fe_4N).

Die Linien von α-*Fe* besitzen in allen Photogrammen, die von zwischen 350° und 550° C azotierten Präparaten herrühren, dieselben Lagen. In diesem Temperaturgebiet ist also die Löslichkeit von Stickstoff in der α-Phase sehr gering.

Linien von der stickstoffärmsten intermediären Phase (γ') werden schon bei 0·2 Gewichtsproz. N sichtbar. Bei Erhöhung des Stickstoffgehalts werden die γ'-Linien stärker und die α-Linien schwächer, bis sie bei 5·7 Gewichtsproz. N ganz verschwunden sind (Fig. 1, IV). Linien der nächst höheren intermediären Phase (ε) sind erst bei 6·1 Gewichtsproz. N sichtbar (Fig. 1, V). Die stickstoffreichere Grenze des Homogenitätsgebiets der γ'-Phase liegt also zwischen 5·7 und 6·1 Gewichtsproz. N bei Temperaturen zwischen 350° und 550° C. Da die sehr kleinen Linienverschiebungen zeigen, dass das Homogenitätsgebiet der γ-Phase in diesem Temperaturgebiet sehr eng ist, muss es sehr nahe der Fe_4N entsprechenden Zusammensetzung von 5·9 Gewichtsproz. N liegen.

Tabelle 1. Pulverphotogramm der γ'-Phase.

I	Strahlung	$h\,k\,l$	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ ber.
s.s.	α	1 1 0	0·129	0·1302
m.	β	1 1 1	0·1595	0·1606
st.	α	1 1 1	0·1945	0·1952
m.	β	2 0 0	0·213	0·2141
st.	α	2 0 0	0·2605	0·2603
s.s.	α	2 1 0	0·326	0·3255
(s.s.)	α	2 1 1	0·390	0·3898
s.	β	2 2 0	0·4285	0·4282
st.	α	2 2 0	0·522	0·5206
s.	β	3 1 1	0·589	0·5888
s.s.	β	2 2 2	0·642	0·6424
st.	α_1	3 1 1	0·7145	0·7146
st.	α_2	3 1 1	0·7185	0·7182
st.	α_1	2 2 2	0·7795	0·7795
st.	α_2	2 2 2	0·783	0·7835

Das Resultat einer Ausmessung eines Pulverphotogramms von einem Präparat mit 5·9 Gewichtsproz. N ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Das Photogramm lässt sich kubisch unter Verwendung folgender Konstanten indizieren: Für $Fe\text{-}K\alpha_1$ 0·06496, für $Fe\text{-}K\alpha_2$ 0·06529 und für $Fe\text{-}K\beta$ 0·05353. Hieraus berechnet sich die Kantenlänge des Elementarkubus zu 3·789 Å.

Alle α-Linien des Photogramms, die einem flächenzentrierten Gitter entsprechen, sind stark, und ihre relativen Intensitäten entsprechen auch einem flächenzentrierten Gitter. Die bei einem solchen Gitter nicht zulässigen Linien (1 1 0, 2 1 0 und 2 1 1) sind schwach. Es lässt sich dies nur dadurch erklären, dass die Fe-Atome ein flächenzentriert kubisches Gitter bilden, während die N-Atome in den Zwischenräumen dieses Gitters bestimmte Lagen einnehmen[1]).

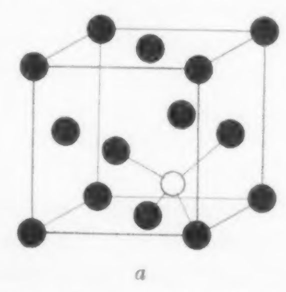
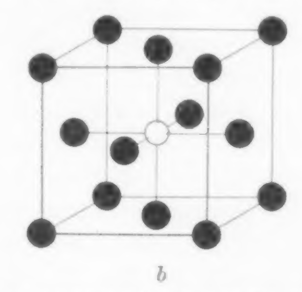
Keine Anzeichen einer durch diese bestimmte Lagerung der N-Atome hervorgerufenen Vergrösserung der vierfach primitiven Elementarzelle des Fe-Atomgitters sind sichtbar. Unter der Annahme, dass die γ'-Phase der Zusammensetzung Fe_4N entspricht, hat man also, um die Struktur zu bestimmen, in jeder solchen Zelle, die 4 Fe-Atome enthält, 1 N-Atom unterzubringen.

Im kubischen System gibt es nur zwei Raumgruppen, wo man 4 Fe- und 1 N-Atom so verteilen kann, dass die 4 Fe-Atome strukturell gleichwertig werden. Diese Raumgruppen sind T^1 und T^1_d, und in beiden Fällen erhält das N-Atom die Koordinaten 0 0 0 oder $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, und die Fe-Atome die Koordinaten $u\,u\,u$, $u\,\bar{u}\,\bar{u}$, $\bar{u}\,u\,\bar{u}$, $\bar{u}\,\bar{u}\,u$. Sollen die Fe-Atome ein flächenzentriertes Gitter bilden, so muss $u = \frac{1}{4}$ sein. Verschiebt man dann die Origo zu einem Fe-Atom, so

[1]) In der ersten vorläufigen Mitteilung (Nature **121**, 826. 1928) wurden diese schwachen Linien nicht berücksichtigt, was R. Brill, der diese Linien beobachtet hatte, zu einer Bemerkung veranlasste (Naturw. **16**, 593. 1928). Unabhängig von Brill und ehe seine Notiz erschienen war, hatte der Verfasser aber die Linien entdeckt und eine Berichtigung eingesandt (Nature **122**, 314. 1928). Ôsawa und Iwaizumi (loc. cit.) nehmen geordnete N-Atome an, obwohl sie keine Extralinien beobachteten, und soviel aus ihrem Bericht hervorgeht, haben sie überhaupt nicht das theoretisch notwendige Auftreten von Extrareflexen bei geordneten N-Atomen berücksichtigt. Ihre Strukturannahme haben sie auch ohne eine Diskussion weiterer strukturtheoretischer Möglichkeiten mit geordneten Stickstoffatomen aufgestellt. — An diesem Orte mag auch bemerkt sein, daß die von O. und I. aus den Gitterdimensionen berechneten Dichtewerte der Nitride Fe_4N und Fe_2N, wahrscheinlich infolge eines Versehens bei der Auswertung, viel zu niedrig ausgefallen sind.

werden die Koordinaten der *Fe*-Atome 0 0 0, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ und die Koordinaten des *N*-Atoms $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$ oder, was damit gleichwertig ist, $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$. Eine Elementarzelle dieser Struktur, die im folgenden „Struktur I" genannt wird, ist in Fig. 2a wiedergegeben.

Es ist aber nicht notwendig, dass die *Fe*-Atome alle gleichwertig sind. Die einzige Möglichkeit im kubischen System ist dann, dass 3 *Fe* gleichwertig sind, während 1 *Fe* eine einzählige Lage einnimmt.

a *b*

Fig. 2. Elementarzelle der γ'-Phase (Fe_4N). *a* entspricht Struktur I und *b* Struktur II. *Fe*-Atome schwarz.

Die einzige Struktur dieser Art, wo die *Fe*-Atome zusammen ein flächenzentriertes Gitter bilden, ist möglich in den Raumgruppen T^1, T^1_h, T^1_d, O^1 und O^1_h, und hat die Koordinaten:

$$\left.\begin{array}{rl} Fe: & 0\,0\,0 \\ 3\,Fe: & 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0 \\ N: & \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2} \end{array}\right\}$$

Eine Elementarzelle dieser Struktur („Struktur II") ist in Fig. 2b wiedergegeben.

Die für diese zwei einzig möglichen Strukturen berechneten relativen Intensitäten sind in Tabelle 2 mit den beobachteten verglichen.

Die Gleichheit zwischen den für die zwei Strukturen berechneten Intensitäten macht es unmöglich, mit Hilfe der beobachteten Intensitäten eine von ihnen auszuschliessen. Die Tatsache, dass der Raum, der dem *N*-Atom zur Verfügung steht, in Struktur II viel grösser ist als in Struktur I, macht aber die erstere mehr wahrscheinlich. In Struktur I ist der kürzeste Zentrumabstand *Fe*—*N* gleich $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 1{\cdot}641$ Å und in Struktur II gleich $\frac{a}{2} = 1{\cdot}895$ Å. Rechnet man mit einem *Fe*-Atomradius von 1·26 Å, so kann der *N*-Atomradius in Struktur I höchstens 0·38 Å und in Struktur II höchstens 0·64 Å be-

Tabelle 2.
Beobachtete und berechnete Intensitäten der γ'-Phase.

$h\,k\,l$	Beobachtete Intensitäten	Berechnete Intensitäten für	
		Struktur I	Struktur II
110	s.s.	0·9	0·9
111	st.	70	60
200	st.	31	41
210	s.s.	0·5	0·5
211	(s.s.)	0·4	0·4
220	st.	37	37
221, 300	0	0·4	0·4
301	0	0·3	0·3
311	st.	65	54
222	st.	19	25

tragen. Verglichen mit aus anderen Strukturen bekannten Werten für den N-Atomradius scheint der Wert 0·38 Å viel zu klein zu sein, während 0·64 Å diesen Werten sehr nahe liegt. Aus Raumerfüllungsgründen ist also Struktur II wahrscheinlicher als Struktur I.

Messungen an neuen Photogrammen der γ'-Phase haben die Existenz einer sehr geringen Ausdehnung des Homogenitätsgebiets in den zwischen 350° und 550° C azotierten Präparaten ergeben. Eine kleine Linienverschiebung findet nämlich statt, wenn man von dem Zweiphasengebiet $\alpha+\gamma'$ zu dem Zweiphasengebiet $\gamma'+\varepsilon$ hingeht. Diese Linienverschiebung entspricht einer Gittervergrösserung von $a = 3·787$ Å bei der stickstoffärmeren, bis 3·790 Å bei der stickstoffreicheren Grenze.

In dem später untersuchten System $Mn-N$[1]) gibt es eine der γ'-Phase ganz analoge Phase (ε), die auch bei niedrigen Temperaturen ein sehr enges Homogenitätsgebiet bei 20 Atomproz. besitzt. Bei höheren Temperaturen dehnt sich dieses Homogenitätsgebiet nach der Manganseite hin aus und steht wahrscheinlich in engem Zusammenhang mit dem flächenzentriert tetragonalen γ-Mangan. Man kann sich darum jetzt fragen, ob nicht das Homogenitätsgebiet der γ'-Phase in Zusammenhang mit γ-Fe steht. Man könnte dann vielleicht die γ'-Phase als stickstoffhaltige γ-Phase ansehen, die bei niedrigen Temperaturen nur in einem engen Konzentrationsgebiet homogen ist[2]).

[1]) G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 346. 1929. [2]) Diese Auffassung wurde übrigens vom Verfasser schon in der ersten vorläufigen Mitteilung (loc. cit.) vertreten, obwohl damals die Lagerung der Stickstoffatome als statistisch ungeordnet angesehen wurde.

Dass γ-*Fe* viel Stickstoff lösen kann, ist schon durch die Arbeiten von FRY[1]) und SAWYER[2]) bekannt. Das γ-Gebiet breitet sich hierdurch ziemlich weit aus. Ein eutektoider Punkt liegt nach diesen und späteren Arbeiten bei ungefähr 1·5 Gewichtsproz. *N* und 600° C.

Um diese Verhältnisse zu untersuchen, wurden Abschreckungsversuche ausgeführt. Es gelang dabei nicht, Nitridpräparate in Stickstoff von Atmosphärendruck zu erhitzen und abzuschrecken, weil beim Erhitzen bei der notwendigen Temperatur beinahe aller Stickstoff abgegeben wurde. Auch wenn sie in kleinen, stickstoffgefüllten Quarzröhren eingeschmolzen waren, so dass bei der Stickstoffabgabe hohe Drucke entstanden, wurde aller Stickstoff abgegeben. Deshalb wurde die Stabilität der Nitride in strömendem Ammoniak benutzt, um die Präparate ohne Stickstoffverlust erhitzen zu können. Nitridpräparate mit Stickstoffgehalten bis 6 Gewichtsproz. wurden in ein U-Rohr aus Quarz eingefüllt und unter schnellem Durchströmen von Ammoniak eine bestimmte Zeit (meistens 45 Minuten) im elektrischen Ofen erhitzt. Das U-Rohr wurde danach schnell herausgenommen und der nitridgefüllte Teil schnell in Wasser getaucht. Es war sehr schwer, die passende Temperatur zu treffen. Bei einer gegebenen Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks wurden alle Präparate bei 715° C und tieferen Temperaturen aufazotiert, so dass ε-Phase entstand, während bei 735° C und höheren Temperaturen so viel Stickstoff abgegeben wurde, dass nur α-Phase mit normalen Elementardimensionen zurückblieb. Die Versuche gelangen aber schliesslich bei 725° C in zwei Fällen. In den Photogrammen von dem ersten Präparat, dessen Stickstoffgehalt 1·9 Gewichtsproz. betrug, war hauptsächlich γ-Phase mit einer Kantenlänge von 3·638 Å vorhanden (Fig. 1, II). Ausserdem waren schwache Linien von α-*Fe* und einer zweiten flächenzentriert kubischen Phase, die offenbar γ' mit reduzierten Dimensionen war, vorhanden. Die Kantenlänge der Elementarzelle von α-*Fe* war 2·871 Å und von γ' 3·779 Å. Das Präparat ist offenbar vom γ-Gebiet abgeschreckt, und die γ-Phase ist teilweise in α-*Fe* mit durch Stickstoffaufnahme merkbar vergrösserten Dimensionen und γ' mit durch Stickstoffabnahme reduzierten Dimensionen zerfallen. In dem zweiten Präparat waren die Kantenlängen von γ und γ' 3·628 bzw. 3·784 Å, während die Kantenlänge der α-Phase der des reinen α-Eisens entsprach.

[1]) A. FRY, Stahl u. Eisen **43**, 1271. 1923. [2]) C. B. SAWYER, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **49**, 799. 1923.

Diese zwei Versuche liefern keinen Beweis für einen Zusammenhang zwischen γ und γ', aber sie zeigen, dass nicht nur das γ-Gebiet eine ziemlich grosse Ausbreitung hat, sondern dass auch das γ'-Gebiet bei höheren Temperaturen sich nach der *Fe*-Seite hin ausdehnt, was auf eine Vereinigung bei höheren Temperaturen deuten kann.

Nach von E. Öhman ausgeführten, sehr zuverlässigen Extrapolationen in dem System $Fe-Mn$ ist die Kantenlänge der Elementarzelle von reinem γ-*Fe* gleich 3·562 Å (bei Zimmertemperatur). Nimmt man an, dass das Elementarvolumen, wenn man von reinem γ-*Fe* bis Fe_4N geht, proportional der Stickstoffkonzentration wächst, so gewinnt man durch geradlinige Interpolation zwischen den Elementarvolumina von γ-*Fe* und Fe_4N eine ungefähre Vorstellung von der Zusammensetzung der γ-Phase in den zwei genannten Präparaten. Man erhält für das erste 1·75 und für das zweite 1·5 Gewichtsproz. *N*. Es ist vielleicht kein Zufall, dass beide Werte nahe der Eutektoidkonzentration liegen, bei der eine Abschreckung von einer niedrigeren Temperatur möglich ist als bei anderen Konzentrationen.

Frys Befund einer erhöhten Löslichkeit von Stickstoff in α-*Fe* bei höherer Temperatur ist also röntgenographisch bestätigt, und die Existenz eines Eutektoids bei etwa 1·5 Gewichtsproz. *N* ist nicht unwahrscheinlich. In dem in Fig. 4 wiedergegebenen schematischen Zustandsdiagramm des Systems sind darum diese stickstoffärmeren Gebiete in Übereinstimmung mit Fry gezeichnet (die Temperatur des eutektoiden Punktes ist gemäss späteren Untersuchungen bei 600° C eingetragen). Im Diagramm ist die jetzt sichere Ausbreitung des γ'-Gebiets nach der *Fe*-Seite bei höheren Temperaturen eingezeichnet und der hypothetische Zusammenhang zwischen γ und γ' angedeutet. Die grosse Ähnlichkeit der zwischen γ' und der *Fe*-Seite liegenden Teile des Diagramms mit den entsprechenden Gebieten im Diagramm des Systems $Mn-N$[1]) ist auffallend.

Die Phasen ε und ζ.

Wie schon gesagt, werden die Linien der ε-Phase sichtbar in den Photogrammen des Präparats mit 6·1 Gewichtsproz. *N* (Fig. 1, V). Bei 7·3 Gewichtsproz. *N* sind alle γ'-Linien verschwunden, und bei ungefähr 8 Gewichtsproz. *N* beginnen die ε-Linien sich zu verschieben. Die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der ε-Phase liegt also in der Nähe dieser Konzentration.

---

1) G. Hägg, loc. cit.

Die Röntgendaten des Präparats mit 7·3 Gewichtsproz. N sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In diesem Photogramm sind alle γ'-Linien verschwunden, aber die ε-Linien sind noch nicht verschoben. Das Photogramm repräsentiert also die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der ε-Phase.

Tabelle 3. **Pulverphotogramm der ε-Phase bei der stickstoffärmeren Homogenitätsgrenze.**

I	Strahlung	$h\,k\,l$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.	α	—	0·106	—
s.	β	1 0 0	0·140	0·1410
s.	β	0 0 2	0·1605	0·1620
st.	α	1 0 0	0·1705	0·1715
m.	β	1 0 1	0·180	0·1815
st.	α	0 0 2	0.1955	0.1965
st.	α	1 0 1	0·2195	0·2207
s.	β	1 0 2	0·303	0·3030
st.	α	1 0 2	0·368	0·3681
s.	β	1 1 0	0·423	0·4230
s.	β	1 0 3	0·5055	0·5055
st.	α	1 1 0	0·516	0·5146
s.	β	1 1 2	0·585	0·5850
s.	β	2 0 1	0·6055	0·6045
st.	α_1	1 0 3	0·6135	0·6129
st.	α_2	1 0 3	0·6155	0·6155
s.	α_1	2 0 0	0·6855	0·6854
s.	α_2	2 0 0	0·687	0·6877
st.	α_1	1 1 2	0·710	0·7103
st.	α_2	1 1 2	0·714	0·7129
st.	α_1	2 0 1	0·7345	0·7345
st.	α_2	2 0 1	0·737	0·7370
s.	α_1	0 0 4	0·785	0·7850
s.	α_2	0 0 4	0·7885	0·7885
m.	α_1	2 0 2	0·881	0·8816
m.	α_2	2 0 2	0·8845	0·8848
s.	α_1	1 0 4	0·956	0·9563
s.	α_2	1 0 4	0·961	0·9604

Das Photogramm liess sich mit folgenden Konstanten hexagonal indizieren:

Strahlung	A	B
Fe-$K\alpha_1$	0·1714	0·04906
Fe-$K\alpha_2$	0·1719	0·04928
Fe-$K\beta$	0·1410	0·04050

Die Achsenlängen sind demnach: $a = 2{\cdot}695$ Å und $c = 4{\cdot}362$ Å. Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ ist gleich 1·619.

Ein Studium der relativen Intensitäten zeigt, dass die *Fe*-Atome ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung bilden. In Tabelle 4 sind die beobachteten Intensitäten mit den für eine solche Struktur berechneten verglichen.

Tabelle 4.
Beobachtete und berechnete Intensitäten der ε-Phase.

h k l	*I* beob.	*I* ber.	*h k l*	*I* beob.	*I* ber.
1 0 0	st.	28	2 0 0	s.	8
0 0 2	st.	32	1 1 2	st.	64
1 0 1	st.	129	2 0 1	st.	48
1 0 2	st.	24	0 0 4	s.	11
0 0 3	0	0	2 0 2	m.	16
1 1 0	st.	32	1 1 3	0	0
1 1 1	0	0	1 0 4	s.	16
1 0 3	st.	48			

Wenn die Stickstoffkonzentration steigt, vergrössern sich die Dimensionen der ε-Phase, wie aus Fig. 1 und Tabelle 5 ersichtlich ist.

Tabelle 5. Dimensionen der ε-Phase für verschiedene Stickstoffkonzentrationen.

Gewichtsprozent *N*	*a*	*c*	$\frac{c}{a}$
N-ärmste Hom.-Grenze (etwa 8%) .	2·695 Å	4·362 Å	1·619
8·6	2·70 Å	4·37 Å	1·617
9·0	2·719 Å	4·381 Å	1·611
N-reichste Hom.-Grenze (etwa 11%)	2·767 Å	4·417 Å	1·596

Aus den Dimensionsänderungen erhält man einen Wert von etwa 8 Gewichtsproz. *N* für die Zusammensetzung bei der stickstoffärmsten Grenze. Die stickstoffreichste Grenze liegt bei etwa 11 Gewichtsproz. (siehe weiter unten).

Der Wert 8 Gewichtsproz. *N* für die stickstoffärmste Grenze steht in guter Übereinstimmung mit späteren Untersuchungen von Lehrer[1]) der die Variation der magnetischen Umwandlungstemperatur der ε-Phase untersuchte und für die Zusammensetzung dieser Grenze den Wert 8·1 Gewichtsproz. *N* erhielt.

In dem früheren ausführlichen Bericht (loc. cit.) wurden einige schwache Extralinien erwähnt, von denen man damals nicht sagen

[1]) E. Lehrer, Z. techn. Physik **10**, 183. 1929.

konnte, ob sie der Phase angehörten oder durch Verunreinigungen verursacht waren. Mehrere neulich aufgenommene, scharfe Photogramme der ε-Phase zeigen aber, dass von diesen Linien nur eine konstant in den Photogrammen auftritt. Die anderen sind daher wahrscheinlich durch Verunreinigungen verursacht und sind nicht in Tabelle 3 aufgenommen. Die einzige Linie, die konstant auftritt, hat in Tabelle 3 den $\sin^2$-Wert 0·106 und verschiebt sich mit wachsendem N-Gehalt wie die anderen Linien nach kleineren Abbeugungswinkeln. Bei 9·0 Gewichtsproz. N liegt sie bei 0·105 und bei 11·1 Gewichtsproz. N bei 0·1015. Es ist wahrscheinlich, dass sie durch eine geordnete Lagerung der N-Atome verursacht ist[1]).

In den Photogrammen der stickstoffreichsten Präparate treten stets Linien einer neuen Phase (ζ) auf. Die Lagen dieser Linien zeigen, dass das Gitter der ζ-Phase sehr nahe mit dem der ε-Phase verwandt

---

[1]) Nachdem das Obige geschrieben war, hat Verfasser das Manuskript eines von HENDRICKS und KOSTING für die Z. Krist. geschriebenen Aufsatzes „The Crystal Structure of Fe_2P, Fe_2N, Fe_3N and FeB" gelesen. HENDRICKS und KOSTING haben die Röntgendaten des Verfassers zu einer Strukturbestimmung benutzt und eine Struktur mit geordneten N-Atomen gefunden, die eben das Auftreten der oben genannten Extralinie erklärt. Durch die bestimmte Lagerung der N-Atome wird die Elementarzelle des Fe-Gitters verdreifacht; die c-Achse wird beibehalten, aber die Richtung [2 1 0] der Fe-Zelle wird zur a-Achse mit einer Länge, die $\sqrt{3}$ mal so gross ist wie die a-Achse des Fe-Gitters. In dieser Zelle werden die Lagen der 6 Fe-Atome $0\,0\,0$, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0$, $\frac{2}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}\,0\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}$. HENDRICKS und KOSTING greifen nun Fe_3N und Fe_2N als chemische Verbindungen heraus und betrachten die zwischen diesen Verbindungen liegenden Gebiete der ε-Phase als feste Lösungen zwischen den Endgliedern. In Fe_3N enthält die neue Zelle 2 N in den Lagen $\frac{2}{3}\,0\,\frac{3}{4}$, $0\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$. In Fe_2N ist dazu noch 1 N-Atom in der Lage $\frac{1}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4}$ gekommen.

Verfasser will anlässlich der Ausdrucksweise von HENDRICKS und KOSTING nur bemerken, dass es nicht ratsam erscheint, zu viel Gewicht auf Fe_3N und Fe_2N als Endglieder einer Mischkristallreihe zu legen, obwohl diese Zusammensetzungen rein gittergeometrisch als Endglieder der Struktur der ε-Phase wichtig sind. Erstens ist es oft gewagt, eine bestimmte Verbindung als Basis einer Phase mit ausgedehntem Homogenitätsgebiet zu wählen, und zweitens kann die Tatsache, dass eine einzige Phase zwei Verbindungen einschliesst, Verwirrung verursachen. Übrigens scheint es nach dem früher Gesagten, als ob die stickstoffärmere Grenze wenigstens bei den in Frage kommenden Druckverhältnissen nicht die Zusammensetzung Fe_3N (7·72 Gewichtsproz. N) erreichte.

Man kann hypothesenfreier und ebenso gut die ε-Phase nach den Untersuchungen von HENDRICKS und KOSTING als eine Phase mit einem gewissen Homogenitätsgebiet beschreiben, in welcher die N-Atome, soweit ihre Anzahl ausreicht, in den Zwischenräumen eines Fe-Gitters hexagonaler dichtester Kugelpackung auf gewisse Gitterpunkte verteilt sind.

ist. Eine Deformation des ε-Gitters hat eine Aufspaltung der meisten der ε-Phase entsprechenden Linien veranlasst. Die relativen Intensitäten der Linien zeigen, dass die Aufspaltung nicht etwa durch Inhomogenitäten der Präparate verursacht ist. Auch zeigen die Photogramme der stickstoffreichsten Präparate immer diese Aufspaltung.

Die genaue Festlegung der stickstoffreichsten Homogenitätsgrenze der ε-Phase und der stickstoffärmsten Grenze der ζ-Phase ist nicht gelungen. Ein Photogramm von einem Präparat mit 11·07 Gewichtsproz. N zeigt nur noch ε-Linien, während ein Photogramm von einem Präparat mit 11·18 Gewichtsproz. N nur ζ-Linien zeigt. Es ist also nicht unmöglich, dass die beiden Grenzen zwischen diesen Konzentrationen liegen. Jedenfalls ist das Zweiphasengebiet sehr eng und ist nicht weit von der Zusammensetzung Fe_2N (11·14 Gewichtsproz. N) entfernt.

Die Photogramme des stickstoffreichsten hergestellten Präparats mit 11·23 Gewichtsproz. N (Mittel aus drei Analysen) sind mit den Photogrammen des Präparats mit 11·18 Gewichtsproz. N völlig identisch. Verschiebungen der ζ-Linien sind nie beobachtet worden, und man kann daher nicht sagen, ob die ζ-Phase ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet besitzt oder nicht.

Auf die Frage nach dem Zweiphasengebiet zwischen der ε- und der ζ-Phase kommen wir noch unten zurück.

Die Resultate einer Ausmessung von Pulverphotogrammen der ζ-Phase sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Es zeigte sich, dass das Photogramm durch eine rhombische, quadratische Form indiziert werden konnte, die sehr wenig verschieden war von der orthohexagonalen quadratischen Form der ε-Phase in der Nähe ihrer stickstoffreichsten Homogenitätsgrenze.

Die Konstanten dieser rhombischen quadratischen Form waren:

Strahlung	A	B	C
$Fe\text{-}K\alpha_1$	0·1227	0·0402	0·0478
$Fe\text{-}K\alpha_2$	0·1232	0·0404	0·0480
$Fe\text{-}K\beta$	0·1010	0·0331	0·0393

Die Dimensionen der rhombischen Elementarzelle sind demnach $a = 2·758$ Å, $b = 4·819$ Å, $c = 4·419$ Å. Die Dimensionen der orthohexagonalen Zelle der ε-Phase im Präparat mit 11·07 Gewichtsproz. N waren $a = 2·767$ Å, $b = a\sqrt{3} = 4·793$ Å, $c = 4·417$ Å.

Bei der Indizierung des Photogramms wurden nur Reflexe mit $h+k=$gerade berücksichtigt, da es wahrscheinlich ist, dass die *Fe*-Atome hier wie in der orthohexagonalen Zelle der ε-Phase ein basiszentriertes Gitter bilden. Diese Reflexe sind auch für die Indizierung des Photogramms ausreichend.

Tabelle 6. Pulverphotogramm der ζ-Phase.

I	Strahlung	$h\,k\,l$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s., doppelt	β	0 2 0, 1 1 0	0·133	0·1324 0·1341
s.	β	0 0 2	0·1565	0·1572
st., doppelt	α	0 2 0, 1 1 0	0·162	0·1612 0·1632
st.	β	1 1 1, 0 2 1	0·173	0·1734 0·1717
st.	α	0 0 2	0·191	0·1916
st.	α	1 1 1, 0 2 1	0·210	0·2111 0·2091
s.	β	1 1 2, 0 2 2	0·291	0·2913 0·2896
st.	α	1 1 2, 0 2 2	0·355	0·3548 0·3528
s.	β	1 3 0	0·3995	0·3989
s.s.	β	2 0 0	0·4035	0·4040
st.	α	1 3 0	0·4855	0·4856
st.	α	2 0 0	0·491	0·4916
s.s.	β	1 3 2	0·556	0·5561
s.s.	β	2 0 2	0·560	0·5612
s.	β	2 2 1	0·5755	0·5757
st.[1]	α_1	1 1 3, 0 2 3	0·593	0·5931 0·5910
st.[1]	α_2	1 1 3, 0 2 3	0·596	0·5955 0·5935
s.s., doppelt	α	0 4 0	0·643	0·6448
s.s., doppelt	α	2 2 0	0·652	0·6528
st.	α_1	1 3 2	0·6755	0·6757
st.	α_2	1 3 2	0·6775	0·6788
m.	α_1	2 0 2	0·682	0·6820
m.	α_2	2 0 2	0·6855	0·6848
s., doppelt	α	0 4 1	0·6925	0·6910
st.	α_1	2 2 1	0·6985	0·6994
st.	α_2	2 2 1	0·7025	0·7024
s.	α_1	0 0 4	0·765	0·7648
s.	α_2	0 0 4	0·7675	0·7678
s.	α_1	0 4 2	0·8345	0·8344
s.	α_2	0 4 2	0·8375	0·8384
s.	α_1	2 2 2	0·843	0·8428
s.	α_2	2 2 2	0·8465	0·8464
s., breit	α	1 1 4, 0 2 4	0·929	0·9296 0·9276

In einer orthohexagonalen Zelle eines Gitters hexagonaler dichtester Kugelpackung sind die Koordinaten der Atome $0\,0\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}$. Die Intensitäten der Interferenzen der ζ-Phase sind be-

[1]) Im Originalphotogramm sieht man, dass jede von diesen Linien aus zwei Teilen verschiedener Intensität besteht. Der stärkere Teil (1 1 3) ist mehr abgebeugt als der schwächere (0 2 3). Die angeführten $\sin^2$-Werte entsprechen dem stärkeren Teil.

rechnet unter der Voraussetzung, dass die *Fe*-Atome dieser Phase dieselben Koordinaten besitzen. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den beobachteten Intensitäten ist, wie aus Tabelle 7 ersichtlich, sehr gut.

Tabelle 7.
Beobachtete und berechnete Intensitäten der ζ-Phase.

h k l	*I* beob.	*I* ber.	*h k l*	*I* beob.	*I* ber.
020	st.	10	040	s.s.	3
110		21	220	s.s.	5
002	st.	33	132	st.	43
021	st.	45	202	m.	22
111		91	041	s.	16
022	st.	8	221	st.	32
112		16	004	s.	11
003	0	0	042	s.	5
130	st.	22	222	s.	11
200	st.	11	133	0	0
131	0	0	203	0	0
201	0	0	024	s.	5
023	st.	16	114		11
113		32			

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die *Fe*-Atome die oben genannten Koordinatenwerte besitzen. In Fig. 3 ist eine Elementarzelle dieses Eisengitters wiedergegeben. Keine Spuren von einer geordneten Lagerung der *N*-Atome sind beobachtet worden. Sind die *N*-Atome der ε-Phase geordnet, so ist es wohl doch wahrscheinlich, dass sie in der ζ-Phase die entsprechenden Lagen einnehmen. Die auf geordnete Lagerung deutende, sehr schwache Extralinie der ε-Phase wird aber dann hier wahrscheinlich in mehrere schwächere aufgespalten, was ihre Unsichtbarkeit erklären kann.

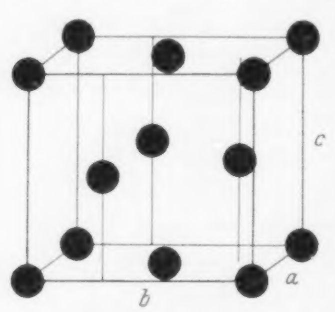


Fig. 3. Elementarzelle des *Fe*-Atomgitters der ζ-Phase.

Man könnte nun vielleicht einwenden, dass diese deformierte Struktur nicht einer neuen Phase angehört, sondern dass die Deformation in der homogenen ε-Phase mit wachsendem *N*-Gehalt kontinuierlich erfolgt ist. Die Tatsache, dass man keine kontinuierliche Aufspaltung sehen kann, sondern dass die Linien, wenn ein sehr kleines Konzentrationsintervall überschritten ist, schon weit aufgespaltet sind, deutet jedoch auf eine Diskontinuität.

Später ist im System $Ag-Sb$ eine ganz analoge Deformation gefunden worden, wo aber ein ziemlich breites Zweiphasengebiet mit Sicherheit festgestellt worden ist[1]). Hier ist zwischen 10 und 16 Atomproz. Sb eine Phase homogen, wo die Metallatome willkürlich in einem gemeinsamen Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung verteilt sind. Von 16 bis 20 Atomproz. Sb kommt ein Zweiphasengebiet und dann von 20 bis 25 Atomproz. Sb eine Phase, die zu der vorhergehenden in ganz derselben Beziehung steht wie ζ zu ε im System $Fe-N$. Alles spricht also dafür, dass auch ε und ζ zwei verschiedene Phasen sind. Das Zweiphasengebiet zwischen den beiden Phasen ist aber sehr eng. Die im folgenden Abschnitt gegebene Deutung gewisser mikroskopischer Befunde stützt auch diese Auffassung.

Das Zustandsdiagramm. Deutung von Mikrostrukturen in azotiertem Eisen.

In Fig. 4 ist ein Zustandsdiagramm des Systems $Fe-N$ in Übereinstimmung mit den bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultaten ganz schematisch wiedergegeben. Die Konstruktion geht aus dem bei

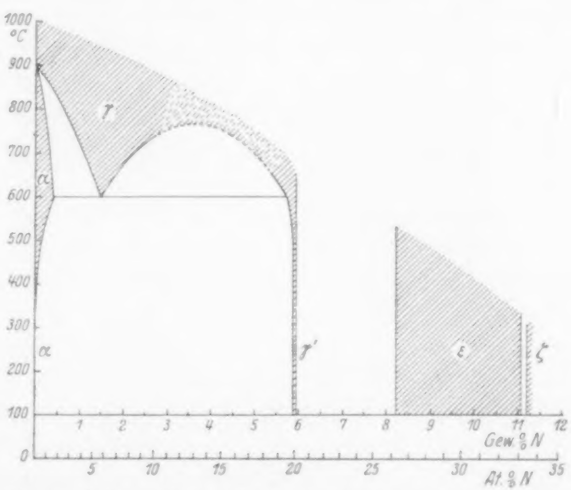


Fig. 4. Schematisches Zustandsdiagramm des Systems $Fe-N$.

den verschiedenen Phasen Gesagten hervor. Die grössten Teile des Diagramms beziehen sich auf Stickstoffdrucke, die sehr viel grösser als 1 Atm. sind. Es ist übrigens nicht sicher, dass alle Teile des Dia-

[1]) A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson, Z. physikal. Ch. (B) 4, 453. 1929.

gramms überhaupt gleichzeitig einem bestimmten Stickstoffdruck entsprechen können. Diese Einschränkung gilt natürlich für alle bisher aufgestellten Diagramme des Systems $Fe-N$.

Das Zustandsdiagramm von Fry (loc. cit.) steht in guter Übereinstimmung mit den Röntgenergebnissen bezüglich der Homogenitätsgebiete der Phasen α und γ. Auch Frys Befund, dass Fe_4N (γ') die stickstoffärmste intermediäre Phase ist, ist durch die Röntgenuntersuchungen mit grösster Sicherheit bestätigt worden, obwohl das Aussehen des Homogenitätsgebiets dieser Phase durch die Röntgenuntersuchungen modifiziert ist.

Bei mikroskopischen Untersuchungen von azotierten Eisenstücken fand Fry, dass der Nitridrand aus zwei Schichten bestand. Die innere Schicht betrachtete er als Mischkristalle von Fe_4N (nach Fry auch „Nitrid II"), und die äussere, die breiter war, als Mischkristalle von Fe_2N („Nitrid I"). Nach den Röntgenergebnissen ist es jetzt sehr wahrscheinlich, dass die zwei Schichten aus den Phasen γ' (Fe_4N) und ε bestehen. Wenn man annimmt, dass die Stickstoffkonzentration kontinuierlich nach innen abnimmt, so muss auch die aus ε bestehende Schicht entsprechend dem grossen Homogenitätsgebiet dieser Phase breiter als die γ'-Schicht sein. Fry beobachtete also nicht die ζ-Phase, was sich durch die Schwierigkeit, nahe am äusseren Rand genaue Untersuchungen auszuführen, erklärt. Es ist auch möglich, dass seine Azotierungstemperaturen zu hoch waren, um die Bildung dieser Phase zu ermöglichen.

In einer neulich erschienenen Arbeit veröffentlicht Epstein[1]) neue Untersuchungen über das System $Fe-N$. Er hat bei seinen mikroskopischen Untersuchungen eine neue, schmale Nitridschicht gefunden, die ausserhalb der von Fry beschriebenen äusseren Schicht liegt. Epstein gibt dieser Schicht die Formel Fe_2N und betrachtet die nächste — von Fry als Fe_2N bezeichnete — Schicht als Fe_4N. Er muss darum die innerste Schicht einem neuen Nitrid mit noch geringerem Stickstoffgehalt zuschreiben und wählt ohne sichere Gründe Fe_6N als Formel dieses Nitrids. Die Wahl der verschiedenen Formeln ist auch nicht durch Analysen gestützt. Er berichtet dann über Röntgenuntersuchungen der verschiedenen Schichten und findet, dass die beiden äussersten Schichten Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackungen besitzen, während die innerste ein flächenzentriert kubi-

[1]) S. Epstein, Trans. Am. Soc. Steel Treating **16**, Nr. 5, S. 19. 1929.

sches Gitter zeigt. Nach seiner Auffassung sind also die Strukturen von Fe_2N und Fe_4N beide vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung, während Fe_6N kubisch flächenzentriert ist.

EPSTEINs Resultate lassen sich aber mittels der Röntgenergebnisse des Verfassers sehr gut erklären. Die drei Nitridschichten gehören von aussen gerechnet zu den Phasen ζ, ε und γ', und EPSTEIN hat also in der Tat die von FRY nicht beobachtete ζ-Phase gefunden. Diese rhombische ζ-Phase hat er als hexagonal bezeichnet, was sehr natürlich ist, da man sehr gute und homogene Präparate in Pulverkameras von grossem Auflösungsvermögen untersuchen muss, um die Aufspaltung der ursprünglich hexagonalen Linien zu sehen. Für die nächste Schicht findet er die wirklich hexagonale Struktur der ε-Phase und danach die kubische der γ'-Phase (Fe_4N).

Das von EPSTEIN auf Grund seiner Untersuchungen aufgestellte Zustandsdiagramm des Systems Fe—N ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, nicht genügend begründet.

Zusammenfassung.

Eisennitride, die durch Azotierung von erschöpfend reduziertem Eisen mit Ammoniak hergestellt waren, sind röntgenographisch untersucht worden.

Bei höheren Temperaturen (oberhalb etwa 600° C) löst sich Stickstoff in α-Fe unter merkbarer Gittererweiterung. Die grösste beobachtete Kantenlänge der raumzentrierten Zelle von α-Fe ist 2·871 Å.

Präparate mit zwischen 1·5 und 2 Gewichtsproz. N, die, wenn sie sich in strömendem Ammoniak befanden, von 725° C abgeschreckt wurden, bestanden hauptsächlich aus γ-Fe, worin Stickstoff gelöst war. Bei dieser Auflösung wurde eine Vergrösserung der Kantenlänge der flächenzentrierten Elementarzelle von γ-Fe bis 3·638 Å beobachtet.

Die erste intermediäre Phase (γ') hat bei Temperaturen unterhalb etwa 600° C ein sehr enges Homogenitätsgebiet, das nahe der Zusammensetzung Fe_4N liegt. Die Fe-Atome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter. Bei den erwähnten niedrigeren Temperaturen wächst die Kantenlänge des Elementarkubus innerhalb des Homogenitätsgebiets von 3·787 bis 3·790 Å. Bei höheren Temperaturen breitet sich das Homogenitätsgebiet nach der Eisenseite hin aus. Die kleinste in diesen stickstoffärmeren Gebieten gefundene Kantenlänge ist 3·779 Å.

In dem schmalen Homogenitätsgebiet, wo ungefähr 1 N-Atom auf 4 Fe-Atome kommt, hat das N-Atom entweder die Koordinaten

$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ (wenn der Koordinatenanfang in einem *Fe*-Atom liegt). Aus Raumerfüllungsgründen ist die erste Möglichkeit wahrscheinlicher.

Die Möglichkeit, dass das Homogenitätsgebiet der γ'-Phase mit dem der γ-Phase zusammenhängt, wird diskutiert.

In der nächsten Phase (ε) sind die *Fe*-Atome in einem hexagonalen Gitter dichtester Kugelpackung geordnet. Eine in den Photogrammen auftretende Extralinie gehört wahrscheinlich der Phase an und deutet dann auf bestimmte Lagen der *N*-Atome in den Zwischenräumen des *Fe*-Gitters. Das Homogenitätsgebiet erstreckt sich von etwa 8 bis etwa 11 Gewichtsproz. *N*. Die Dimensionen wachsen dabei von $a = 2{\cdot}695$ Å, $c = 4{\cdot}362$ Å $\left(\frac{c}{a} = 1{\cdot}619\right)$ bei der stickstoffärmeren, bis $a = 2{\cdot}767$ Å, $c = 4{\cdot}417$ Å $\left(\frac{c}{a} = 1{\cdot}596\right)$ bei der stickstoffreicheren Grenze.

Bei der stickstoffreichsten der gefundenen Phasen (ζ) bilden die *Fe*-Atome ein basiszentriert rhombisches Gitter mit den Dimensionen $a = 2{\cdot}758$ Å, $b = 4{\cdot}819$ Å, $c = 4{\cdot}419$ Å. Die stickstoffärmste Grenze liegt in der Nähe der Zusammensetzung Fe_2N. Keine Dimensionsänderungen wurden beobachtet. Jede basiszentriert rhombische Elementarzelle enthält 4 *Fe*-Atome in den Lagen 0 0 0, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{6}\frac{1}{2}$, $0\frac{2}{3}\frac{1}{2}$. Dieses *Fe*-Atomgitter ist sehr nahe mit dem Gitter der ε-Phase verwandt.

Ein schematisches Zustandsdiagramm des Systems *Fe*—*N* wird aufgestellt. Eine Erklärung der bei der Azotierung von Eisenstücken auftretenden Mikrostrukturen wird gegeben.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
April 1930.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung der Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.